

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS  $\{M[Fe^{II/III}(CN)_6]\}^{-1/-2}$   
(M=  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  e  $Co^{+2}$ ) ADSORVIDOS EM ÓXIDO DE  
ESTANHO(IV) ENXERTADO NA SUPERFÍCIE DE  
SÍLICA GEL

Tese de Doutorado

GÜNTHER AQUILES, PAZ ZALDÍVAR, 1949

Orientador: Yoshitaka Gushikem†

Campinas

1992

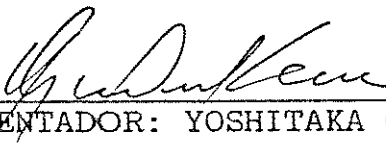
UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

9203/173/Be

"ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR GÜNTHER AQUILES PAZ ZALDÍVAR E APROVADO PELA COMISSÃO JULGADORA NO DIA 03 DE SETEMBRO DE 1992"

BANCA EXAMINADORA

PRESIDENTE : YOSHITAKA GUSHIKEM  
MEMBROS : ELIA TFOUNI(USP-RP)  
: AURO TANAKA(USP-SCar)  
: CLAUDIO AIROLDI  
: EDUARDO JOAQUIM DE SOUSA VICHI  
SUPLENTES : INÉS VALÊRIA PAGOTTO YOSHIDA  
: CELSO ULYSSES DAVANZO

  
ORIENTADOR: YOSHITAKA GUSHIKEM

## CURRICULUM VITAE

### 1.- DADOS PESSOAIS

- NOME : GÜNTHER AQUILES PAZ ZALDÍVAR
- FILIAÇÃO : PAI - FRANCISCO OVIDIO PAZ  
: MÃE - ALICIA ZALDÍVAR
- DATA DE NASCIMENTO : 28/12/49
- NATURALIDADE : SANTA BÁRBARA, HONDURAS(C.A)
- NACIONALIDADE : HONDURENHA
- CARTEIRA DE IDENTIDADE (CLASSIFICAÇÃO PERMANENTE): VO41801-M

### 2.- FORMAÇÃO ACADÊMICA

- PROFESSORADO EM EDUCAÇÃO PRIMARIA - INSTITUTO JOSÉ TRINIDAD REYES(1964-1969).
- PROFESSORADO EM EDUCAÇÃO SECUNDARIA - ESCUELA SUPERIOR DEL PROFESORADO "FRANCISCO MORAZÁN"(1973-1975).
- MESTRADO EM QUÍMICA INORGÂNICA PELA UNICAMP(1983-1987).

### 3.- TRABALHOS PUBLICADOS

- E.V.BENVENUTTI, Y.GUSHIKEM, A. VASQUEZ, S.C. DE CASTRO E GÜNTHER A.P.ZALDÍVAR; J.CHEM.SOC;CHEMICAL COMMUNICATION 19(1991)1325-1327
- GÜNTHER A.P.ZALDÍVAR, Y.GUSHIKEM E L.T.KUBOTA; J.ELECTROANAL.CHEM; 318(1991)247-254
- GÜNTHER A.P.ZALDÍVAR AND Y.GUSHIKEM ; J.ELECTROANAL.CHEM; ACEITO PARA PUBLICAÇÃO.

A MI ABUELITA MARCELA

A MI MADRE ALICIA

A MI TIA CLAUDINA

y

A TODOS MIS HERMANOS

A MARIA DE FATIMA

POR SER LA MADRE

DE MI HIJO GÜNTHERCITO

LA CONTINUIDAD DE MI VIDA

LA CRIATURA QUE MAS QUIERO EN ESTE MUNDO.

A MI MADRE ALICIA

POR LA VIDA

A MI ABUELITA MARCELA

POR LA TERNURA

PUREZA Y SIMPLICIDAD

DE SU AMOR

A DIOS

POR DECIRME CON SU MISTERIO UNIVERSAL

QUE DUDAR DE SU EXISTENCIA

ES EL MEJOR CAMINO PARA ENCONTRARLO

A MIS AMIGOS

POR ACEPTARME TAL COMO SOY

A LOS LIBROS

POR LOS CONOCIMIENTOS

A LA ADVERSIDAD

POR ENSEÑARME A LUCHAR

CUANDO TODO PARECIA PERDIDO

PROF.DR. YOSHITAKA GUSHIKEM

POR SU HONESTIDAD CIENTÍFICA

POR SU TRATO AFABLE Y PONDERADO

POR SU PACIENCIA, COMPRENSIÓN HUMANA Y ACADÉMICA

POR SU AMISTAD, SÓLIDA Y FIRME ORIENTACIÓN

RECIBA USTED, MI MAS SENTIDO E IMPERECEDERO

MUITO OBRIGADO.

VER O TEMPO PASSAR  
ESPERANDO A MORTE CHEGAR  
SEM FAZER NADA PELO BEM-ESTAR DOS DEMAIS  
NÃO É NEM SEQUER A ATITUDE MAIS DESPREZÍVEL  
E  
MESQUINHA DE UM SER HUMANO.

\*\*\*\*\* § \*\*\*\*\*

SEI QUE VIVO E MORRO A CADA SEGUNDO  
A MORTE FÍSICA É UMA VERDADE RELATIVA  
MINHA VIDA NÃO ACABA AQUI  
UMA VOZ LONGÍNQUA, INEXPLICÁVEL ME DIZ  
FICA TRANQUILO  
COM CERTEZA ELA CONTINUA EM OUTRO LUGAR.

\*\*\*\*\* § \*\*\*\*\*

MIENTRAS CUALQUIERA DE NOSOTROS  
NO DESCUBRA O INVENTE ALGO  
ÚTIL PARA LA HUMANIDAD  
NO PASAREMOS DE SER POBRES Y MORTALES VERTEBRADOS INTELIGENTES  
PARÁSITOS DEL PLANETA  
FUGACES FACTORES DE EQUILIBRIO ECOLÓGICO  
IMPERFECTOS REPETIDORES DE LO QUE FUÉ, ES Y SERÁ.

DIOS ES EL ÁTOMO DE LAS COSAS

Y

EL

ÁTOMO ES EL DIOS DE LAS COSAS

QUE NUNCA ENTENDERÉ

PORQUE ENTRE LA NADA Y EL MISTERIO PREFIERO EL MISTERIO

PORQUE ES LA ÚNICA VERDAD

CON QUE DESPIERTO CADA DÍA.

Y DE NUEVO ESCUCHO ESA VOZ LEJANA E INEXPLICABLE DICIÉNDOME  
AÚN DESPUÉS DE TU MUERTE EL MISTERIO Y LA INCERTEZA CONTINUARAN  
PORQUE SON LA ESENCIA DE LA VIDA Y LA RAZÓN DE TU PRESENTE  
QUE DEBES VIVIRLO INTENSAMENTE PORQUE ES LO ÚNICO QUE TIENES.

\*\*\*\*\* § \*\*\*\*\*

POR FAVOR

CUANDO YO MUERA QUEMEN MI CADÁVER

PORQUE MI ALMA TIENE PRISA

NECESITA LIBERTARSE DE LAS CADENAS DE MI CUERPO

PARA VOLAR Y LLEGAR ENVUELTA EN MIS CENIZAS

AL ENCUENTRO FINAL CON EL CERO TRIDIMENSIONAL DE NUESTRA  
EXISTENCIA.

GAPAZALDI



## AGRADECIMENTOS

- À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelas bolsas de estudo concedidas.
- À Universidade Nacional Autónoma de Honduras (UNAH) pelo tempo e bolsa de estudo concedida.
- A todos os professores, colegas e funcionários do Instituto de Química, que de diversas maneiras contribuíram para a realização deste trabalho.
- Aos amigos e amigas Lauro, Bira, Edilson, Carlos(gaúcho), Leonardo, Carlos(paraguayo), Aluisio, Junior, Reinaldo, Edésio, Elza, Margarida, Lilian, Sílvia, Wania, Silvana, Sirley, Rita, Neusa, pela amistosa, simpática e solidária convivência brasileira.
- Aos professores Aécio, Cajá e Claudio pela amizade.
- À prof<sup>a</sup> Sandra C.de Castro pela obtenção e ajuda na discussão dos espectros ESCA e ao professor Adalberto Vasquez pela concessão do espectrômetro e pela obtenção dos espectros Mössbauer.

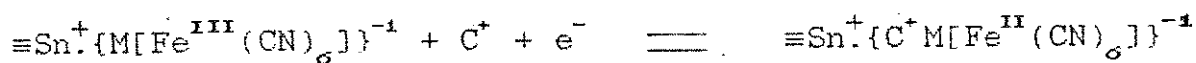
## RESUMO

O óxido de estanho (IV) imobilizado na superfície da sílica gel foi usado como suporte condutor para a deposição de filmes de hexacianoferratos de metais de transição  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{I I/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  onde (  $\text{M} = \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{+2}$  ).

Estes materiais foram sintetizados fazendo-se reagir o  $\text{SnCl}_4$  com os grupos silanóis da sílica gel. O produto desta reação é hidrolizado formando o  $\equiv\text{SnOH}$ . Em seguida, este reage numa solução tamponada (THAM/HCl, pH = 8) de  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{+2}$ ) originando o  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}^{+2}_{(\text{solv})}$ . Finalmente, este composto reage em meio ácido com o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  para formar o  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{I I/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ .

Os principais parâmetros eletroquímicos, corrente de pico anódico e catódico ( $\text{I}_p^a$  e  $\text{I}_p^c$ ), potencial de pico anódico e catódico ( $\text{E}_p^a$  e  $\text{E}_p^c$ ) e o potencial formal redox ( $\text{E}^0$ ) destes sistemas foram obtidos nos eletrólitos suportes  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , pela técnica de voltametria cíclica.

O processo redox na interface eletrodo-solução pode ser representado pela equação:



onde,  $\text{C}^+ = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$  e  $\text{NH}_4^+$ .

O valor do potencial formal redox  $\text{E}^0$ , depende da

natureza do eletrólito empregado. Esta dependência foi analisada em termos da difusão seletiva do cátion  $C^+$ , que deve entrar e sair da interface durante o processo redox.

Os valores do  $E^0$  determinados para cada sistema em diferentes eletrólitos foram (em V):  $\equiv Sn^+ \{ Cu [ Fe^{II/III} (CN)_6 ] \}^{-1/-2}$ ,  $K^+ = 0,69$  e  $NH_4^+ = 0,75$ ;  $\equiv Sn^+ \{ Ni [ Fe^{II/III} (CN)_6 ] \}^{-1/-2}$ ,  $K^+ = 0,47$ ,  $NH_4^+ = 0,47$  e  $Na^+ = 0,35$ ;  $\equiv Sn^+ \{ Co [ Fe^{II/III} (CN)_6 ] \}^{-1/-2}$ ,  $K^+ = 0,50$ ,  $NH_4^+ = 0,52$  e  $Na^+ = 0,39$ .

Estes resultados mostram que o  $E^0$  da espécie eletroativa é extremamente sensível à natureza do eletrólito e que, a interação deste com a interface é diferente para cada sistema.

Os íons  $Li^+$  e  $Na^+$  devido a seu maior tamanho bloqueiam o processo redox na interface sólido-solução, dando uma resposta voltamétrica indefinida para o sistema  $\equiv Sn^+ \{ Cu [ Fe^{II/III} (CN)_6 ] \}^{-1/-2}$ . Similar resposta foi observada para os sistemas  $\equiv Sn^+ \{ M [ Fe^{II/III} (CN)_6 ] \}^{-1/-2}$  ( $M = Ni^+, Co^+$ ) em  $Li^+$ .

Observou-se, que de acordo com o eletrólito usado a variação do logaritmo da concentração deste em função da variação do potencial redox,  $p[C^+]/E^0$  ( $p = -\text{Log}$ ) os filmes apresentaram um comportamento quase-nernstiano. Os valores encontrados de  $p[C^+]/E^0$  para cada eletrólito foram (em mV):  $\equiv Sn^+ \{ Cu [ Fe^{II/III} (CN)_6 ] \}^{-1/-2}$ ,  $K^+ = 44$  e  $NH_4^+ = 59$ ;  $\equiv Sn^+ \{ Ni [ Fe^{II/III} (CN)_6 ] \}^{-1/-2}$ ,  $K^+ = 42$ ,  $NH_4^+ = 45$  e  $Na^+ = 48$ ;  $\equiv Sn^+ \{ Co [ Fe^{II/III} (CN)_6 ] \}^{-1/-2}$ ,  $K^+ = 56$ ,  $NH_4^+ = 55$  e  $Na^+ = 42$ . Sendo de 59mV o valor esperado para variação de uma

década de concentração, para um comportamento nernstiano.

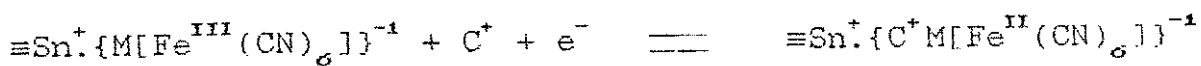
Foi também observado, com exceção do  $\equiv\text{Sn}^+ \cdot \{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  que aconteceram variações no potencial formal redox  $E^0$  e mudanças na intensidade das bandas dos espectros na região do infravermelho, indicando possíveis rearranjos estruturais dos  $\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  (  $\text{M} = \text{Ni}^+, \text{Co}^+$  ) adsorvidos na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ .

## ABSTRACT

Tin(IV) oxide immobilized on silica surface was used as conductive substrate for thin films deposition of transition metal hexacyanoferrate,  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  where  $\text{M} = \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$  and  $\text{Co}^{+2}$ . These materials were synthesized I) reacting  $\text{SnCl}_4$  with silanol groups of silica gel. II) The resulting product was hydrolyzed giving  $\equiv\text{SnOH}$ . III) The hydrolyzed product was reacted with  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}$  and  $\text{Co}^{+2}$ ) in a buffered solution (pH = 8; THAM/HCl) giving  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}^{+2}_{(\text{solv})}$  and finally IV)  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}^{+2}_{(\text{solv})}$  was reacted with  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  in acid solution giving the final product  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ .

The main cyclic voltammetric parameters, anodic and cathodic peak currents,  $I_p^a$  and  $I_p^c$  respectively, anodic and cathodic peak potentials,  $E_p^a$  and  $E_p^c$  respectively, and the formal redox potential,  $E^0$ , were obtained in  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$  and  $\text{NH}_4^+$  supporting electrolytes.

The redox process on the solid-solution interface can be represented by the equation:



where,  $\text{C}^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$  and  $\text{NH}_4^+$ .

The  $E^0$  value is dependent on the nature of the supporting electrolyte. Such dependence was analyzed in terms of

selective transport of charge by  $C^+$ , into and out of the interface during the process redox.

The values of  $E^0$  were determined for each system in different electrolytes (in V):  $\equiv Sn^+ \{ Cu [ Fe^{II/III} (CN)_6 ] \}^{-1/-2}$ ,  $K^+ = 0,69$  and  $NH_4^+ = 0,75$ ;  $\equiv Sn^+ \{ Ni [ Fe^{II/III} (CN)_6 ] \}^{-1/-2}$ ,  $K^+ = 0,47$ ,  $NH_4^+ = 0,47$  and  $Na^+ = 0,35$ ;  $\equiv Sn^+ \{ Co [ Fe^{II/III} (CN)_6 ] \}^{-1/-2}$ ,  $K^+ = 0,50$ ,  $NH_4^+ = 0,52$  and  $Na^+ = 0,39$ .

These results shown that  $E^0$  is extremely sensitive to the nature of the electrolyte. For  $Li^+$  and  $Na^+$  those have a larger hydrated radii, a blocking of the voltammetric response was observed for copper complex. For nickel and cobalt complexes, the response was not observed for  $Li^+$  as supporting electrolyte.

A quasi-Nernstian behavior of the thin films was observed by plotting  $-\log[C^+]$  against  $E^0$ . The values found for each electrolytes were (in mV): for copper complex:  $K^+ = 44$  and  $NH_4^+ = 59$ ; for nickel complex:  $K^+ = 42$ ,  $NH_4^+ = 45$  e  $Na^+ = 48$ ; for cobalt complex:  $K^+ = 56$ ,  $NH_4^+ = 55$  and  $Na^+ = 42$ .

For an ideal Nernstian behavior a value of 59mV should be expected. The change of  $E^0$  was observed along the time, exception made for copper complex. Such changes were interpreted as due to the structural rearrangements at the surface for sorbed electroactive species.

## ÍNDICE

I.- INTRODUÇÃO.....	01
II.- OBJETIVOS.....	05
III.- PARTE EXPERIMENTAL.....	06
3.1.- Ativação da sílica gel.....	06
3.2.- Síntese dos materiais $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ (M = $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ e $\text{Co}^{+2}$ ).....	06
3.2.1.- Funcionalização da sílica gel.....	06
3.2.2.- Adsorção de $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ e $\text{Co}^{+2}$ na superfície do $\equiv\text{SnOH}$ .....	07
3.2.3.- Adsorção do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ na superfície do $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}^{+2}_{(\text{solv})}$ .....	08
3.3.- Caracterização dos sistemas $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ .....	09
3.3.1.- Análise elementar.....	09
3.3.2.- Medidas de área superficial específica do $\equiv\text{SnOH}$ ....	10
3.3.3.- Espectros XPS ou ESCA do $\equiv\text{SnOH}$ , $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}^{+2}_{(\text{solv})}$ e dos $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ .....	10
3.3.4.- Espectros infravermelho.....	11
3.3.5.- Espectros eletrônicos.....	11
3.3.6.- Espectros Mössbauer.....	12
3.3.7.- Medidas eletroquímicas.....	12

IV.- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	14
4.1.- Funcionalização da sílica gel com SnCl <sub>4</sub> (IV).....	14
4.2.- Caracterização do ≡SnOH, (≡SnO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> M <sup>+2</sup> <sub>(solv)</sub> e dos ≡Sn <sup>+</sup> {M[Fe <sup>II/III</sup> (CN) <sub>6</sub> ]} <sup>-1/-2</sup> .....	14
4.2.1.- Análise elementar e medidas de área superficial específica do ≡SnOH.....	14
4.2.2.- Espectros XPS do SnOH.....	15
4.2.3.- Análise elementar e espectros XPS do (≡SnO <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> M <sup>+2</sup> <sub>(solv)</sub> .....	15
4.2.4.- Análise elementar e espectros XPS do ≡Sn <sup>+</sup> {M[Fe <sup>II/III</sup> (CN) <sub>6</sub> ]} <sup>-1/-2</sup> .....	15
4.2.5.- Espectros infravermelho.....	26
4.2.6.- Espectros eletrônicos.....	36
4.2.7.- Espectros Mössbauer.....	42
4.2.8.- Medidas eletroquímicas.....	47
4.2.8.1.- Sistemas ≡SnOH e ≡Sn <sup>+</sup> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>-3/-4</sup> .....	47
4.2.8.2.- Sistema ≡Sn <sup>+</sup> {Cu[Fe <sup>II/III</sup> (CN) <sub>6</sub> ]} <sup>-1/-2</sup> .....	48
4.2.8.3.- Efeito do eletrólito.....	59
4.2.8.4.- Efeito da concentração do eletrólito.....	61
4.2.8.5.- Sistema ≡Sn <sup>+</sup> {Ni[Fe <sup>II/III</sup> (CN) <sub>6</sub> ]} <sup>-1/-2</sup> .....	63
4.2.8.5.a.- Condicionamento e envelhecimento do ≡Sn <sup>+</sup> {Ni[Fe <sup>II/III</sup> (CN) <sub>6</sub> ]} <sup>-1/-2</sup> .....	63
4.2.8.5.b.- Sistema ≡Sn <sup>+</sup> {Ni[Fe <sup>II/III</sup> (CN) <sub>6</sub> ]} <sup>-1/-2</sup> depois do envelhecimento.....	68



4.2.8.5.c.- Efeito do eletrólito.....	72
4.2.8.5.d.- Efeito da concentração do eletrólito.....	77
4.2.8.6.- Sistema $\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$ .....	78
4.2.8.6.a.- Condicionamento e envelhecimento do $\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$ .....	78
4.2.8.6.b.- Sistema $\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$ depois do envelhecimento.....	80
4.2.8.6.c.- Efeito do eletrólito.....	84
4.2.8.6.d.- Efeito da concentração do eletrólito.....	84
4.2.8.7.- Efeito do tamanho do eletrólito.....	91
V.- CONCLUSÕES.....	96
VI.- BIBLIOGRAFIA.....	98

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.- Espectro ESCA do  $\text{SnO}_2$  ( $3d^{3/2}$  -  $3d^{5/2}$ ) enxertado na superfície da sílica gel..... 16
- Figura 2.- Espectro ESCA do  $\text{Cu}(2p^{1/2}$  -  $2p^{3/2})$  adsorvido na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ ..... 17
- Figura 3.- Espectro ESCA do  $\text{Co}(2p^{1/2}$  -  $2p^{3/2})$  adsorvido na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ ..... 18
- Figura 4.- Espectro ESCA do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Cu}^{+2}_{(\text{solv})}$  e do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  A)  $\text{Cu}(2p^{1/2}$  -  $2p^{3/2})$  B)  $\text{Cu}(2p^{1/2}$  -  $2p^{3/2})$  C)  $\text{Fe}(2p^{1/2}$  -  $2p^{3/2})$ ..... 20
- Figura 5.- Espectro ESCA do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Co}^{+2}_{(\text{solv})}$  e do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  A)  $\text{Co}(2p^{1/2}$  -  $2p^{3/2})$  B)  $\text{Co}(2p^{1/2}$  -  $2p^{3/2})$  C)  $\text{Fe}(2p^{1/2}$  -  $2p^{3/2})$ ..... 24
- Figura 6.- Espectros infravermelho de a) Sílica pura c)  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  b)  $\equiv\text{Sn}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  d)  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$ ..... 27
- Figura 7.- Espectros infravermelho de a) Sílica pura c)  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  b)  $\equiv\text{Sn}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  d)  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$ ..... 28
- Figura 8.- Espectros infravermelho de a) Sílica pura c)  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  b)  $\equiv\text{Sn}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  d)  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$ ..... 29

Figura 9.- Espectros infravermelho de a) Sílica pura	
c) $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$	b) $\equiv\text{Sn}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$
d) $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$	..... 30
Figura 10.- Espectros infravermelho de a) Sílica pura	
c) $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$	b) $\equiv\text{Sn}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$
d) $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$	..... 31
Figura 11.- Espectro de absorção eletrônica do	
$\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$	..... 37
Figura 12.- Espectro de absorção eletrônica do	
$\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$	..... 38
Figura 13.- Espectro de absorção eletrônica do	
$\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$	..... 39
Figura 14.- Espectro de absorção eletrônica do	
$\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$	..... 40
Figura 15.- Espectro de absorção eletrônica do	
$\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$	..... 41
Figura 16.- Espectro de absorção eletrônica do	
$\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$	..... 41
Figura 17.- Espectro Mössbauer do $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$ obtido	
a 298K.....	44
Figura 18.- Espectro Mössbauer do $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$ obtido	
a 298K.....	45
Figura 19.- Espectro Mössbauer do $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$ obtido	
a 298K.....	46

Figura 20.-	Ciclovoltagemograma do $\equiv\text{SnOH}$ em $\text{KNO}_3$ 1,0M	
	Velocidade de varredura:50mV/seg.....	47
Figura 21.-	Ciclovoltagemogramas do $\equiv\text{Sn}^+[\text{NC-Fe}(\text{CN})_5]^{-3/-4}$ em	
	$\text{LiNO}_3$ 1,0M a diferentes velocidades de varredura:	
	5, 10, 20, 50 e 100mV/seg.....	49
Figura 22.-	Ciclovoltagemogramas do $\equiv\text{Sn}^+[\text{NC-Fe}(\text{CN})_5]^{-3/-4}$ em	
	$\text{NaNO}_3$ 1,0M a diferentes velocidades de varredura:	
	10, 20, 50 e 100mV/seg.....	50
Figura 23.-	Ciclovoltagemogramas do $\equiv\text{Sn}^+[\text{NC-Fe}(\text{CN})_5]^{-3/-4}$ em	
	$\text{KNO}_3$ 1,0M a diferentes velocidades de varredura:5,	
	10, 20 e 50mV/seg.....	51
Figura 24.-	Ciclovoltagemogramas do $\equiv\text{Sn}^+[\text{NC-Fe}(\text{CN})_5]^{-3/-4}$ em	
	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ 1,0M a diferentes velocidades de varredura:	
	10, 20, 50 e 100mV/seg.....	52
Figura 25.-	A) Ciclovoltagemogramas do	
	$\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ em $\text{KNO}_3$ 1,0M.	
	Velocidades de varredura ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ): 2,5,10 e 20.	
	B) $\text{Ip}^a$ versus $v^{1/2}$ .....	54
Figura 26.-	A) Ciclovoltagemogramas do	
	$\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ em $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 1,0M.	
	Velocidades de varredura ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ): 1,2,5,10 e 20.	
	B) $\text{Ip}^a$ versus $v^{1/2}$ .....	55

Figura 27. - Ciclovoltamogramas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$   
em solução 1,0M de: A)  $\text{LiNO}_3$  B)  $\text{NaNO}_3$  C)  $\text{KNO}_3$   
D)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  Velocidade de varredura:  $10\text{mV}.\text{s}^{-1}$  ..... 60

Figura 28. - Gráfico da concentração do  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  versus  
potencial formal redox do  
 $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  ..... 62

Figura 29. - Ciclovoltamogramas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$   
em  $\text{NaNO}_3$  1,0 \*(A) 5 minutos de contato  
\*Amostra recém preparada \*(B) 1 semana de contato  
\*\* Amostra envelhecida..... 64

Figura 30. - Voltamogramas cíclicos do  
 $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M.  
\*(A) 5 minutos de contato \*(B) 24 horas de contato  
\*\*(C) Depois de 72 horas de contato  
\* Amostras recém preparadas  
\*\* Amostras envelhecidas..... 65

Figura 31. - Ciclovoltamogramas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$   
em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M.  
\*(A) 5 minutos de contato \*(B) 24 horas de contato  
\*\*(C) 10 dias de contato \*(D) Depois de 1 mes de  
contato \* Amostras recém preparadas  
\*\* Amostras envelhecidas ..... 66

Figura 32.- A) Ciclovoltamogramas do	
$\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$	em $\text{KNO}_3$ 1,0M.
Velocidades de varredura ( $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):	1, 2, 5 e 10
B) $I_p^a$ versus $v^{1/2}$ .....	69
Figura 33.- A) Ciclovoltamogramas do	
$\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$	em $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 1,0M.
Velocidades de varredura ( $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):	2,5,10,20 e 50
B) $I_p^a$ versus $v^{1/2}$ .....	70
Figura 34.- A) Ciclovoltamogramas do	
$\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$	em $\text{NaNO}_3$ 1,0M.
Velocidades de varredura ( $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):	2, 5, 10 e 20
B) $I_p^a$ versus $v^{1/2}$ .....	71
Figura 35.- A) Ciclovoltamogramas do	
$\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$	em solução 1,0M de
A) $\text{LiNO}_3$ B) $\text{NaNO}_3$ C) $\text{KNO}_3$ D) $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .....	76
Figura 36.- Gráfico da concentração do $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ e $\text{NH}_4^+$	versus
potencial formal redox do	
$\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$ .....	79
Figura 37.- A) Ciclovoltamogramas do	
$\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$	em $\text{KNO}_3$ 1,0M.
Velocidades de varredura ( $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ):	1, 2, 5 e 10
B) $I_p^a$ versus $v^{1/2}$ .....	81

- Figura 38. - A) Ciclovoltamogramas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M.  
 Velocidades de varredura ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ): 1, 2, 5 e 10  
 B)  $I_p^a$  versus  $v^{1/2}$  ..... 82
- Figura 39. - A) Ciclovoltamogramas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  em  $\text{NaNO}_3$  1,0M.  
 Velocidades de varredura ( $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ): 5,10,20,50 e 100  
 B)  $I_p^a$  versus  $v^{1/2}$  ..... 83
- Figura 40. - A) Ciclovoltamogramas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  em solução 1,0M de  
 A)  $\text{LiNO}_3$  B)  $\text{NaNO}_3$  C)  $\text{KNO}_3$  D)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ..... 85
- Figura 41. - A) Ciclovoltamogramas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  em solução 1,0M de  
 A)  $\text{LiNO}_3$  B)  $\text{NaNO}_3$  C)  $\text{KNO}_3$  D)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ..... 86
- Figura 42. - Gráfico da concentração do  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  versus  
 potencial formal redox do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  ..... 90

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.- Dados de ESCA do $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Cu}_{(\text{solv})}^{+2}$ e do $\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$ .....	21
Tabela 2.- Dados de ESCA do $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Co}_{(\text{solv})}^{+2}$ e do $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$ .....	25
Tabela 3.- Bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos análogos do azul da prússia não suportados e bandas destes complexos enxertados na superfície do $\equiv\text{SnOH}$ .....	35
Tabela 4.- Bandas de absorção na região do UV-Visível dos complexos análogos do azul da prússia não suportados e bandas destes complexos enxertados na superfície do $\equiv\text{SnOH}$ .....	43
Tabela 5.- Parâmetros Mössbauer dos compostos $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$ (M = $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Co}^{+2}$ ).....	46
Tabela 6.- Parâmetros eletroquímicos do $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ em $\text{KNO}_3$ 1,0M Faixa de potencial: +0,20 — +0,90V Faixa de corrente: 500 $\mu\text{A}$ .....	56



- Tabela 7.- Parâmetros eletroquímicos do  
 $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M.  
 Faixa de potencial: +0,20 ——— +1,0V  
 Faixa de corrente: 500 $\mu$ A..... 57
- Tabela 8.- Parâmetros eletroquímicos do  
 $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M.  
 Faixa de potencial: -0,10 ——— +0,80V  
 Faixa de corrente: 1mA..... 73
- Tabela 9.- Parâmetros eletroquímicos do  
 $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M.  
 Faixa de potencial: +0,10 ——— +0,70V  
 Faixa de corrente: 500 $\mu$ A..... 74
- Tabela 10.- Parâmetros eletroquímicos do  
 $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  em  $\text{NaNO}_3$  1,0M.  
 Faixa de potencial: -0,10 ——— +0,60V  
 Faixa de corrente: 500 $\mu$ A..... 75
- Tabela 11.- Parâmetros eletroquímicos do  
 $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M.  
 Faixa de potencial: -0,10 ——— +0,80V  
 Faixa de corrente: 500 $\mu$ A..... 87
- Tabela 12.- Parâmetros eletroquímicos do  
 $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M.  
 Faixa de potencial: -0,10 ——— +0,80V  
 Faixa de corrente: 500 $\mu$ A..... 88

Tabela 13.- Parâmetros eletroquímicos do  
 $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  em  $\text{NaNO}_3$  1,0M.  
 Faixa de potencial: -0,10 ——— +0,70V  
 Faixa de corrente: 1mA..... 89

Tabela 14.- Potenciais redox do  $\equiv\text{Sn}^+ [ \text{Fe} (\text{CN})_6 ]^{-3/-4}$  e dos  
 sistemas  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{M} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$   
 (M =  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$ ) recém preparados,  
 envelhecidos e condicionados em solução 1,0M  
 de  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ..... 95

## I.- INTRODUÇÃO.

A síntese de materiais com novas propriedades de superfície tem sido feita através da reação dos grupos hidroxila da superfície da sílica gel com cloretos e oxicloretos de certos elementos dos grupos III, IV e V da tabela periódica.

A composição química do novo grupo funcional formado, depende da composição e estrutura do haleto metálico empregado e da quantidade de grupos hidroxila na superfície da sílica gel.

Os dois métodos geralmente usados para imobilizar estas espécies são: impregnação de sais destes elementos na superfície do suporte e por enxertamento mediante a formação de uma ligação química com o grupo funcional da matriz. Em ambos os casos, é muito importante conhecer a estrutura e propriedades da espécie imobilizada, visando uma futura possível utilização do novo material. A reação na superfície da sílica é representada pela equação:



onde,  $M = \text{Al}^{+3}, \text{B}^{+3}, \text{Ge}^{+3}, \text{Si}^{+4}, \text{Ti}^{+4}, \text{etc}(1-12).$

Por outro lado, a síntese de novos métodos para obter materiais com propriedades específicas de transferência de carga

tem também recebido considerável atenção na última década. Atualmente, químicos e eletroquímicos estão interessados na modificação da superfície de eletrodos e de outros substratos condutores, mediante adsorção(13), formação de uma ligação covalente(14), por incorporação direta da espécie eletroativa em eletrodos de pasta de carbono(15,16), por deposição química e eletrodeposição(17-19), formação de mono e policamadas de polímeros eletroativos(20) e por polimerização eletroquímica in situ(21). O objetivo desta deliberada e controlada modificação da superfície é construir eletrodos com novas e interessantes propriedades, que futuramente possam ter importantes aplicações eletroquímicas e ser a base da descoberta de novos dispositivos para eletroanálise.

Em eletroquímica de superfície os principais tipos de eletrodos estudados são: eletrodos de pasta de grafite(22-27) e eletrodos metálicos modificados com filmes orgânicos e inorgânicos(28-33). Estes últimos estão sendo muito estudados porque podem ser modificados por eletrodeposição, quimissorção ou silanização com posterior fixação da espécie eletroativa de interesse, na superfície do eletrodo.

Estes eletrodos tem boa estabilidade química, devido à ligação covalente formada entre a matriz silanizada e a molécula adsorvida. Alguns deles, apresentam baixa estabilidade na presença de determinados eletrólitos não aquosos e em função da variação do pH do meio.

Entre os filmes inorgânicos mais usados como espécie eletroativa incorporada na superfície de eletrodos metálicos e outros substratos condutores, temos os do azul da prússia e compostos análogos com a fórmula geral,  $(M_1^A)_J [M_2^B(CN)_6]_K \cdot xH_2O$  ( $M_1^A$  e  $M_2^B$  são metais de transição com diferente número de oxidação formal e  $J, K$  indicam os subíndices estequiométricos) que constituem uma importante classe de compostos insolúveis de valência mista (34-56).

A aplicação analítica destes eletrodos está diretamente relacionada com a estrutura bem definida e propriedades redox dos filmes formados por estes compostos durante a eletrodeposição.

Em nosso laboratório, temos preparado uma série de monocamadas de óxidos metálicos enxertados na superfície da sílica gel (57-59). Estes óxidos, uma vez enxertados, apresentam importantes propriedades diferentes daquelas da sílica original tais como, características geométricas definidas, uma porosidade homogênea e a formação de filmes finos que se comportam como substratos condutores, capazes de adsorver, de acordo com o pH do meio, íons metálicos e ânions complexos em solução aquosa através de um processo de troca iônica.

Neste trabalho, apresentamos a preparação e um estudo ciclovoltagemétrico dos  $\{ M[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$  ( $M = Cu^{+2}, Ni^{+2}, Co^{+2}$ ) immobilizados sobre óxido de estanho(IV) enxertado quimicamente na superfície da sílica gel.

Nosso interesse em estudar estes filmes de hexaciano metalatos tem sido motivado pelos estudos feitos por T. Kuwana do  $\{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  (60-62), por A. B. Bocarsly do  $\{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  (63-71) e por Z. Zhao do  $\{ \text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  (72,73). Tal interesse, deve-se também a que o processo de preparação do substrato condutor e a imobilização da espécie eletroativa são muito reprodutíveis (74,75).

## II.- OBJETIVO.

É objetivo deste trabalho estudar e caracterizar usando voltametria cíclica, as propriedades da superfície e os processos eletroquímicos que tem lugar na interface sólido-solução dos sistemas  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{M} [\text{Fe}^{\text{I/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  ( M =  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$  ).

### III.- PARTE EXPERIMENTAL.

#### 3.1.- Ativação da Sílica Gel.

60 gramas de sílica gel (Merck, com diâmetro médio de poros de 60Å, tamanho de partícula entre 0,063 - 0,200mm e área superficial,  $S_{\text{BET}} = 500\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) foi seca a vácuo ( $10^{-3}$  torr) a 423K durante 2 horas. A ativação foi feita para eliminar as moléculas de água adsorvidas, para facilitar a reação entre a matriz e o agente modificador tetracloreto de estanho(IV).

#### 3.2.- Síntese dos materiais $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{M} [\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ ( M = $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Ni}^{+2}$ , $\text{Co}^{+2}$ ).

Cada material foi sintetizado em três etapas.

##### 1.ª etapa. Funcionalização da Sílica Gel.

Numa suspensão de 60 gramas de sílica em 400ml de tetracloreto de carbono seco, foram adicionados 10ml de  $\text{SnCl}_4$  (0.085mol). A mistura foi refluxada e agitada mecanicamente sob atmosfera de nitrogênio por 24 horas. Após a reação, o  $\text{SnCl}_4$



em excesso é removido por decantação na presença de nitrogênio. Em seguida, o sólido é transferido para o Schlenk e lavado com bastante tetracloreto de carbono. Depois é seco na linha de vácuo a 373K até a eliminação do solvente e do ácido clorídrico formado durante a reação. Finalmente, o produto seco é hidrolizado e lavado num funil com placa de vidro sinterizado até o teste negativo do íon cloreto e logo, novamente seco na linha de vácuo a 373K. A reação descrita acima, pode ser representada pelas equações:

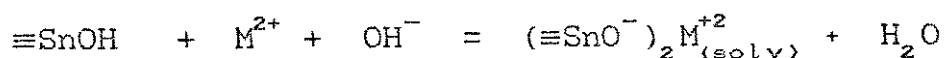


2.<sup>a</sup> etapa. Adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  na superfície do  $(\equiv\text{SiO})_n\text{Sn}(\text{OH})_{4-n}$ .

A adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  na superfície do  $(\equiv\text{SiO})_n\text{Sn}(\text{OH})_{4-n}$ , representado por  $\equiv\text{SnOH}$ , foi feita de duas maneiras. Na primeira, 10 gramas do  $\equiv\text{SnOH}$  foram imersos numa mistura de 100 ml de solução de  $\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) 0,005M mais 20 ml de solução tampão de tris(hidroximetil)aminometano (THAM) / ácido clorídrico (pH = 7). Esta mistura é agitada manualmente até a aparição da respectiva coloração ( $\text{Cu}^{2+}$  = azul,  $\text{Co}^{2+}$  = lilas,  $\text{Ni}^{2+}$  = verde) de cada  $\text{M}^{2+}$  adsorvido na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ .

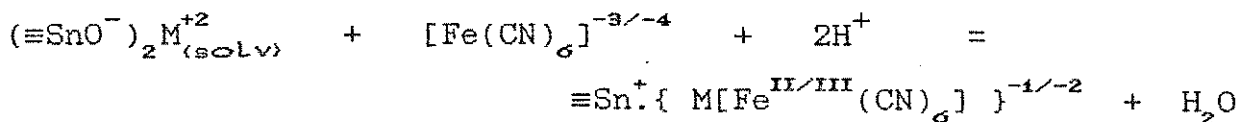
O material formado  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}^{+2}_{(\text{solv})}$  é separado por

filtração, lavado e seco a 373°K sob vácuo. Na segunda, 10 gramas do  $\equiv\text{SnOH}$  foram imersos numa mistura de 100 ml de solução 0,01M dos cátions mencionados, mais 20 ml de solução tampão de THAM/HCl (pH = 8). Esta mistura é também agitada manualmente até a formação dos respectivos compostos  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}_{(\text{solv})}^{+2}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ ). A reação deste processo é representada pela equação:

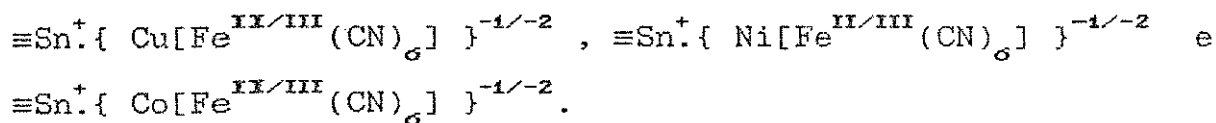


3ª etapa. Adsorção do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  na superfície do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}_{(\text{solv})}^{+2}$ .

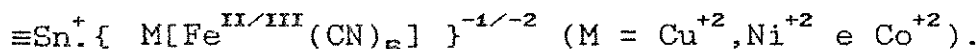
A adsorção do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  na superfície do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}_{(\text{solv})}^{+2}$  foi também feita de duas maneiras. Na primeira, 10 gramas do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}_{(\text{solv})}^{+2}$  foram imersas em 100 ml de solução de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  0,005M acidificada com 2 ml de solução de  $\text{HNO}_3$  0,005 M. Na segunda, 10 gramas do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}_{(\text{solv})}^{+2}$  foram imersos em 100 ml de solução de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  0,01M acidificada com 2 ml de solução de  $\text{HNO}_3$  0,005M. Em cada caso a mistura é agitada e o composto formado  $\equiv\text{Sn}^+\{ \text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-3/-4}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{Co}^{+2}$ ) é separado por filtração, lavado e seco a 373°K sob vácuo. A seguir, é apresentada a equação da reação que mostra o complexo formado:



Uma outra maneira de imobilizar o composto  $\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  consistiu em adsorver primeiramente o  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$  na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$  em meio ácido. 10 gramas do  $\equiv\text{SnOH}$  foram imersos numa mistura de 100 ml de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$  0,01M mais 2 ml de solução de  $\text{HNO}_3$  0,005M. Em seguida, o composto formado  $\equiv\text{Sn}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  é mergulhado em 100 ml de solução aquosa de  $\text{MCl}_2$  0,01M. A mistura é agitada manualmente durante 5 minutos até a formação dos respectivos compostos:



### 3.3.- Caracterização dos sistemas



#### 3.3.1.- Análise Elementar

A quantidade de óxido de estanho(IV) enxertado na superfície da sílica foi determinada por análise de fluorescência de raios-X. Enquanto que, o cobre, níquel, cobalto e ferro foram analisados num espectrômetro de absorção atômica. Estes elementos foram determinados em amostras dos seguintes compostos:

$(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}_{\text{t(solv)}}^{+2}$ ,  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5]\}^{-1/-2}$ ,  
 $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5]\}^{-1/-2}$ ,  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_5]\}^{-1/-2}$  e  
 $\equiv\text{Sn}^+[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{-3/-4}$ . Cerca de 100mg de cada composto foram digeridas em 20 ml de HCl concentrado durante uma hora. Após a digestão, o material foi filtrado com solução de  $\text{HNO}_3$  0,1M e recolhido num balão de 100 ml. Uma alíquota de 20 ml deste filtrado foi transferida para um outro balão de 100 ml, completou-se o volume com  $\text{HNO}_3$  0,1M e analisado por absorção atômica.

### 3.3.2.- Medidas de Área Superficial Específica ( $S_{\text{BET}}$ )

A área superficial dá a extensão da superfície e é expressa em relação à massa do material ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ). O método mais utilizado para esta determinação é o método de Brunauer, Emmett e Teller, conhecido como método BET que se baseia na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido. Neste trabalho foi utilizado este método para fazer as medidas de área superficial específicas da sílica gel pura e da sílica funcionalizada com tetracloreto estanho(IV).

### 3.3.3.- Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS ou ESCA)

Os espectros de XPS foram registrados num espectrômetro Esca-36 McPherson usando radiação  $\text{AlK}_\alpha$  (1486,6 eV) e

uma pressão de  $10^{-7}$  torr. O aparelho foi calibrado usando como referencial a energia de ligação do  $Si_{2p}$  (103,4 eV) e do  $C_{1s}$  (284,6 eV).

### 3.3.4.- Espectros Infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho da sílica pura e dos compostos  $\equiv Sn^+ [Fe^{II}(CN)_6]^{-4}$  e  $\equiv Sn^+ \{M[Fe^{II/III}(CN)_6]\}^{-1/-2}$  foram obtidos no espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR 1600. Amostras destes materiais foram secas a vácuo à 340K e depois trituradas em almofariz de ágata. Em seguida, entre 8,0-12,0mg do material foram prensadas num pastilhador e os espectros registrados na faixa de 1500-2500  $cm^{-1}$ .

### 3.3.5.- Espectros Eletrônicos

Para a obtenção dos espectros eletrônicos dos compostos  $\{M[Fe^{II/III}(CN)_6]\}^{-1/-2}$  adsorvidos na superfície da  $\equiv SnOH$ , preparou-se uma suspensão de cada amostra em  $CCl_4$  numa cela de quartzo com 2 mm de caminho óptico. Numa outra cela foi colocada sílica gel pura em suspensão com  $CCl_4$  como referência. Os espectros foram registrados na região de 190-750nm no espectrofotometro Intralab DMS 100.

### 3.3.6.- Espectros Mössbauer

Os espectros Mossbauer foram obtidos num espectrômetro convencional usando  $^{57}\text{Co}$  como fonte radioativa. A escala de velocidade e o campo magnético foram calibrados a 298K usando ferro metálico.

### 3.3.7.- Medidas Eletroquímicas

As curvas de corrente versus potencial (Voltamogramas cíclicos) dos compostos  $\equiv\text{SnOH}$ ,  $\equiv\text{Sn}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  e  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  ( $\text{M} = \text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$ ) foram obtidos no potenciostato PAR-264A (EG&G PAR). Foi usada uma cela eletroquímica formada por um eletrodo de calomelano saturado como referência (SCE), um eletrodo de platina como auxiliar e o nosso eletrodo de trabalho. Este eletrodo consiste de uma pasta composta por 40mg de grafite, 30mg do material eletroativo e uma gota de nujol. As medidas foram feitas sob atmosfera de nitrogênio de alta pureza para remover o oxigênio da solução eletrolítica. Esta solução foi preparada com os eletrólitos  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Foram registrados vários ciclo voltamogramas variando-se a velocidade de varredura com cada um destes eletrólitos, em concentração de 1,0M.

A exceção do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ , eletrodos feitos com amostras sintetizadas um ano atrás, dos sistemas



apresentaram ciclovoltagemogramas mal resolvidos com novos valores de potencial formal redox ( $E^\circ$ ), diferentes daqueles inicialmente obtidos com as mesmas amostras recém preparadas. Estes eletrodos foram condicionados na presença dos eletrólitos  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  durante vários períodos, para melhorar a resolução dos ciclovoltagemogramas. Desta forma, usando vários eletrodos previamente condicionados na solução de cada eletrólito à diferentes concentrações, foi estudada a variação do  $E^\circ$  de cada sistema, em função da variação da concentração do eletrólito. Durante a realização desta experiência, cada ciclovoltagemograma foi registrado mantendo constante a faixa de potencial, a velocidade de varredura e a sensibilidade.

Também foram realizados testes de estabilidade eletroquímica dos sistemas estudados, registrando-se sempre em qualquer velocidade de varredura o mesmo ciclovoltagemograma depois de 100 ciclos, sem observar nenhuma perda da espécie eletroativa.

## IV.- RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1.- Funcionalização da Sílica Gel com $\text{SnCl}_4$ .

A síntese dos três hexacianoferratos de metais de transição imobilizados no óxido de estanho(IV) enxertado na superfície da sílica gel foi realizada em três etapas.

Na primeira, a sílica gel foi funcionalizada através da reação dos grupos silanóis da superfície com o agente modificador tetracloreto de estanho(IV). O composto formado nesta etapa  $\equiv\text{SnOH}$ , é o suporte condutor que serviu de base para imobilizar os complexos  $\{ \text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ .

### 4.2.- Caracterização do $\equiv\text{SnOH}$ , $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}^{+2}_{(\text{sol})}$ , e do $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ .

#### 4.2.1.- Análise Elementar e Medidas de Área Superficial Específica do $\equiv\text{SnOH}$ .

A quantidade de óxido de estanho(IV) enxertado na superfície da sílica gel foi de  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$  e o valor da área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ )  $303 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Comparando este valor,



com o valor original da área superficial específica da sílica gel ( $S_{\text{BET}} = 500 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), encontra-se uma diferença de  $197 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Esta diminuição é explicada pelo recobrimento dos poros da superfície da sílica gel pelo  $\text{SnO}_2$ , impedindo dessa forma o acesso de moléculas de nitrogênio gasoso durante a medida da área.

#### 4.2.2.- Espectro XPS do $\equiv\text{SnOH}$ .

O espectro XPS do  $\equiv\text{SnOH}$  (fig 1), que apresenta uma energia de ligação do  $\text{Sn}(3d^{3/2} - 3d^{5/2}) = 486,8 \text{eV}$  mostra uma boa concordância com a energia de ligação do  $\text{Sn}(3d^{3/2} - 3d^{5/2}) = 486,4 \text{eV}$  no sólido  $\text{SnO}_2$  (76-78).

#### 4.2.3.- Análise Elementar e Espectros XPS do $(\equiv\text{SnO}^-)_2 \text{M}_{(\text{sol})}^{+2}$ .

Na segunda etapa, mediante um processo de troca iônica em solução aquosa, foram adsorvidos os cátions  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$  na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ . As capacidades de troca (em  $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ) do  $\text{Cu}^{+2} = 30 \times 10^{-6}$ ,  $\text{Ni}^{+2} = 9,5 \times 10^{-6}$  e  $\text{Co}^{+2} = 8,5 \times 10^{-6}$  resultantes deste processo, mostraram a formação de monocamadas de cada cátion no  $\equiv\text{SnOH}$  para originar o composto  $(\equiv\text{SnO}^-)_2 \text{M}_{(\text{sol})}^{+2}$ . Estes resultados foram obtidos usando amostras do material sintetizado a  $\text{pH} = 7$  (tampão THAM/HCl).

As energias de ligação (em eV) obtidas para  $\text{Cu}(2p^{1/2} - 2p^{3/2}) = 933,6$  (fig.2) e  $\text{Co}(2p^{1/2} - 2p^{3/2}) = 782,3$  (fig.3)

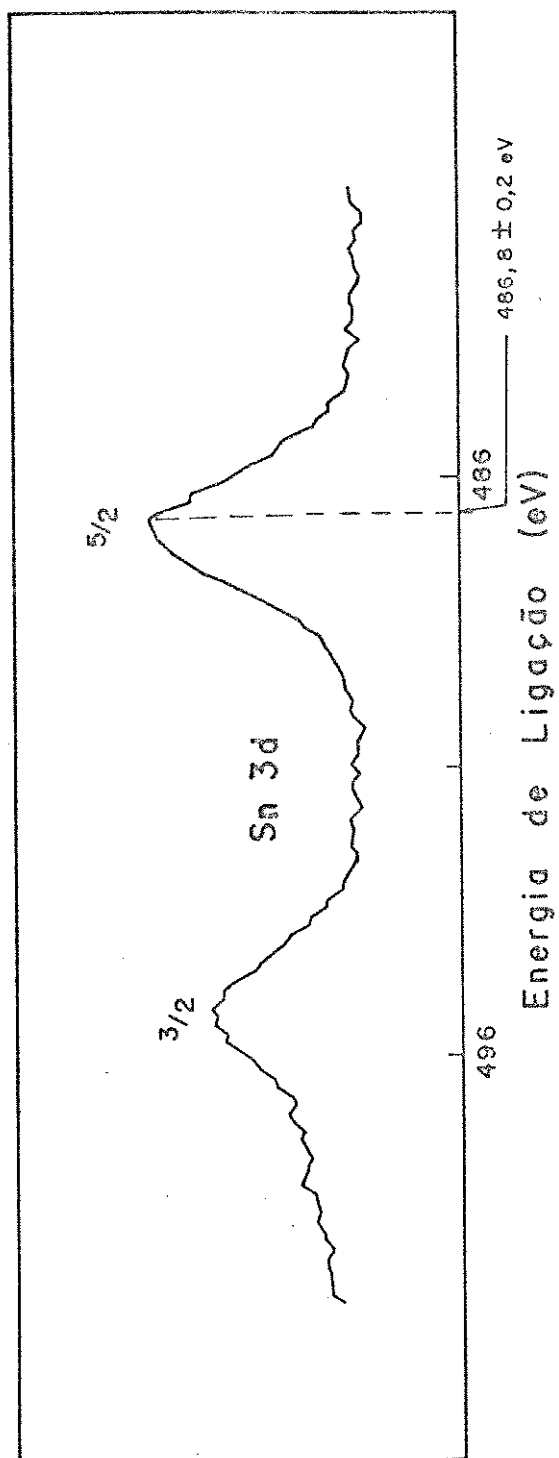


Fig. 1 Espectro ESCA do SnO<sub>2</sub> ( $3d_{3/2}$ - $3d_{5/2}$ ) enxertado na superfície da sílica gel.

confirmaram que os cátions estão na forma  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}^{+2}_{(\text{sol})}$ . Resultados similares foram encontrados na literatura para os óxidos de cobre, e cobalto(79-81).

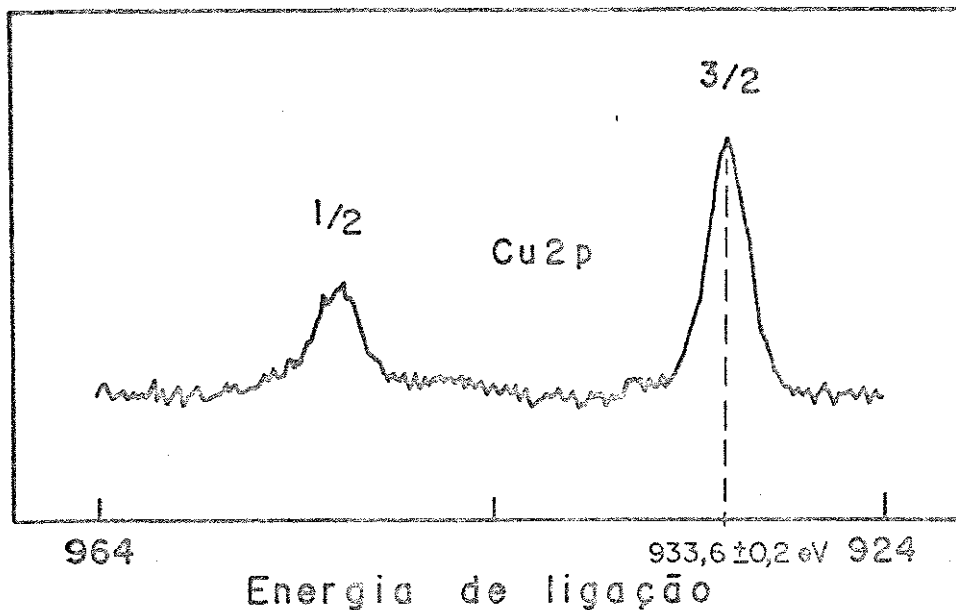


Fig. 2 Espectro ESCA do  $\text{Cu}(2p^{1/2}-2p^{3/2})$  Adsorvido na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ .

#### 4.2.4.- Análise Elementar e Espectros XPS dos $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/-2}\}$ .

Na terceira etapa, foram adsorvidos em meio ácido na superfície do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}^{+2}_{(\text{solv})}$  os ânions ferrocianeto e ferricianeto formando o composto de valência mista,  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/-2}\}$ . Este complexo é fortemente

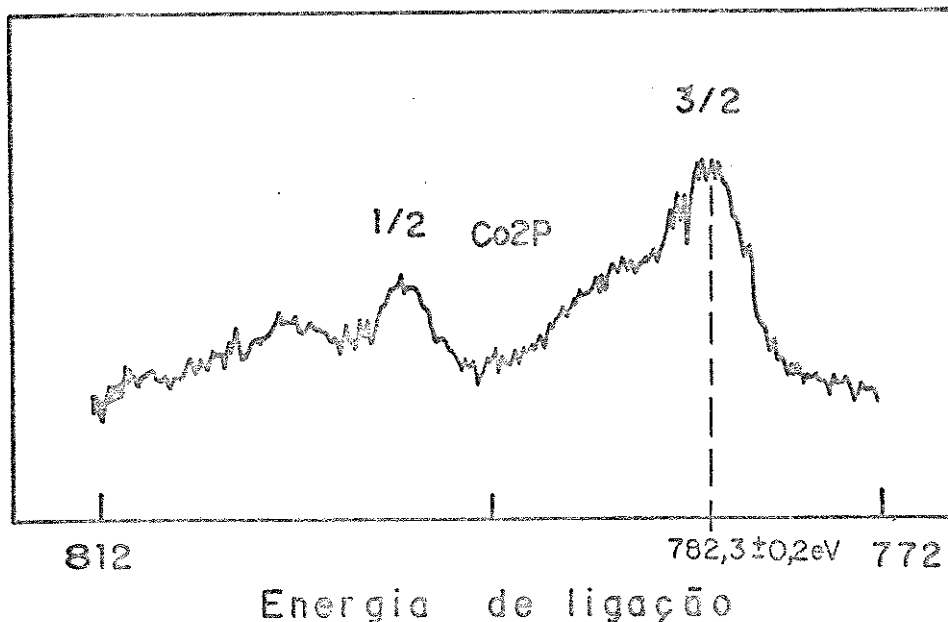


Fig. 3 Espectro ESCA do  $\text{Co}(2p^{1/2}-2p^{3/2})$   
 Adsorvido na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ .

aderido à superfície do  $\equiv\text{SnOH}$  e apresentou alta estabilidade química. O complexo não foi lixiviado por ácidos nem sofreu reações de troca iônica em solução.

A análise elementar do ferro nos  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{M} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  forneceu os mesmos resultados mostrados para  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$  adsorvidos no  $\equiv\text{SnOH}$ . Esta igualdade nos resultados mostrou que a razão molar é de 1:1 nos complexos formados pelos cátions com o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ . Igual relação molar foi reportada na literatura para os

hexacianometalatos de cobre(II), níquel(II) e cobalto(II) depositados eletroquimicamente na superfície de substratos condutores (48,72,82,83).

No caso do  $\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Cu}_{(\text{sol})}^{+2}$ , e do  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  as energias de ligação do  $\text{Cu}(2p^{1/2} - 2p^{3/2})$  de 933,6eV (fig 4A e 4B) e do  $\text{Fe}(2p^{1/2} - 2p^{3/2})$  de 710,7eV (Fig 4C) e da razão atômica  $\text{Cu}/\text{Fe}=1$  (tab 1) concordam e confirmam que o  $\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  adsorvido no  $\equiv\text{SnOH}$  tem uma estrutura muito similar daquela observada no  $\text{Cu}_9[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  não suportado e nos filmes destes compostos eletrodepositados em superfícies de grafite, platina e estanho(60,84,85).

Comparando o espectro do  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  (fig 4B) com o espectro do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Cu}_{(\text{sol})}^{+2}$ , (fig 4A), observa-se que o pico fotoeletrônico do  $\text{Cu}(2p^{1/2} - 2p^{3/2})$  no  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  é mais intenso do que o pico fotoeletrônico do  $\text{Cu}(2p^{1/2} - 2p^{3/2})$  no  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Cu}_{(\text{sol})}^{+2}$ . Este aumento na intensidade pode ser explicado considerando que todo o cobre da superfície e aquele localizado mais no interior da matriz, não detectado inicialmente por ESCA, aflora durante a adição do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  e, em seguida, reage com ele para formar o  $\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$ . É este aumento da concentração do cobre na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$  na forma de  $\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$ , que provoca o aumento na intensidade do pico fotoeletrônico do  $\text{Cu}(2p^{1/2} - 2p^{3/2})$ . O maior valor da percentagem de cobre e da razão atômica  $\text{Cu}/\text{Si}=0,12$  no  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  em relação ao percentagem de cobre e do valor da razão atômica

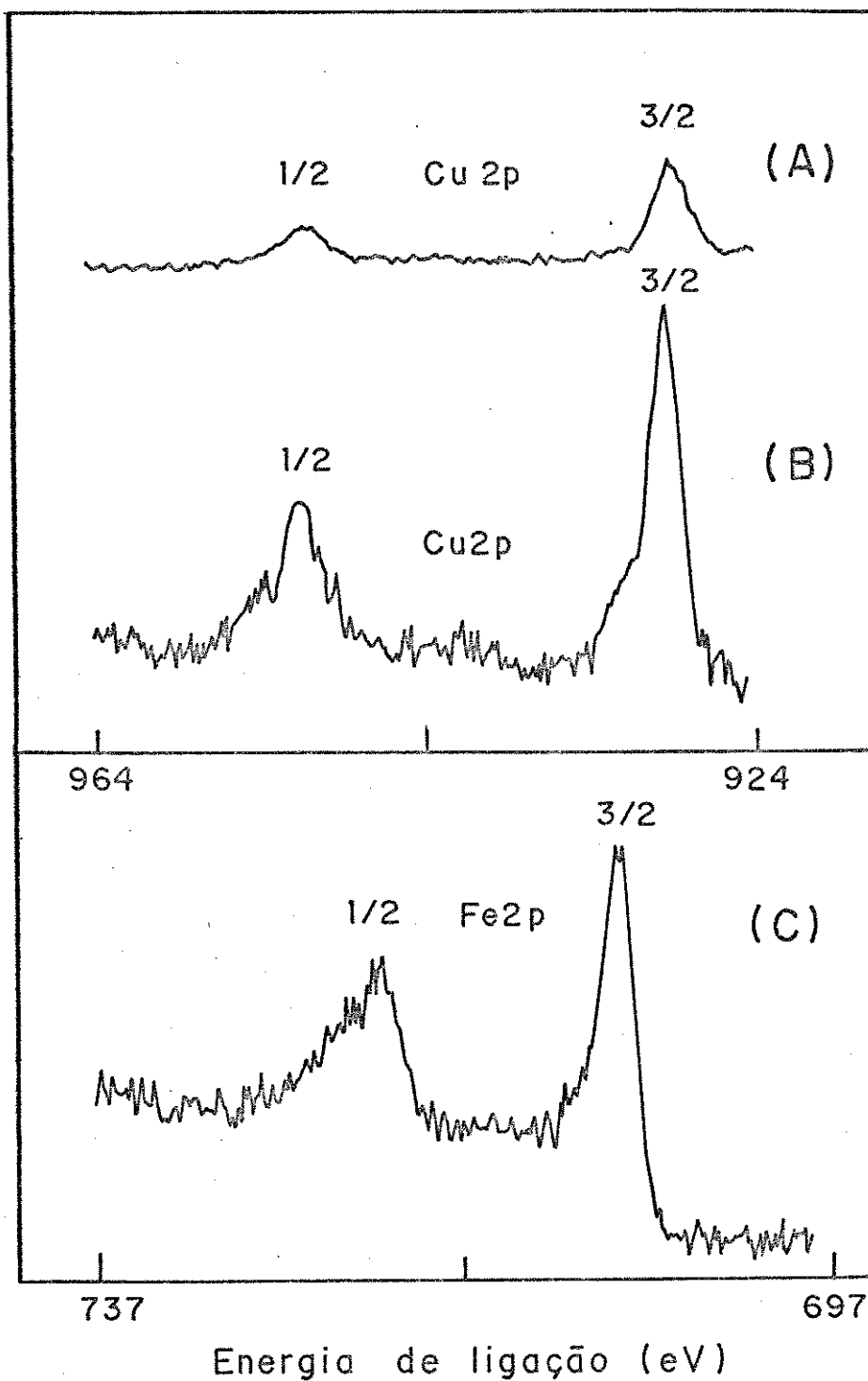


Fig. 4 Espectro ESCA do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2 \text{Cu}_{(\text{solv})}^{+2}$  e do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu} [\text{Fe}^{\text{III}} (\text{CN})_6] \}^{-1}$

A)  $\text{Cu}(2p^{1/2} - 2p^{3/2})$  B)  $\text{Cu}(2p^{1/2} - 2p^{3/2})$  C)  $\text{Fe}(2p^{1/2} - 2p^{3/2})$

Compostos	% Atômica						Razões Atômicas				Energia de ligação (eV)		
	Si	O	Sn	Cu	Fe	N	Sn/Si	Cu/Si	Fe/Si	Cu/Fe		N/Si	Cu(2p <sup>1/2</sup> -2p <sup>3/2</sup> )/Fe(2p <sup>1/2</sup> -2p <sup>3/2</sup> )
( $\equiv\text{SnO}^-$ ) <sub>2</sub> Cu <sup>+2</sup> <sub>(solv)</sub>	32,8	65,7	0,33	0,98			0,01	0,03				933,7	
$\equiv\text{Sn}^+[\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{-1}]^{-1}$	24,7	49,4	0,19	2,9	2,9	19,7	0,008	0,12	0,12	1,0	0,60	933,0	710,7

Tabela 1 - Dados de ESCA do ( $\equiv\text{SnO}^-$ )<sub>2</sub> Cu<sup>+2</sup><sub>(solv)</sub> e do  $\equiv\text{Sn}^+[\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{-1}]^{-1}$

Cu/Si=0,03 no  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Cu}_{(\text{solv})}^{+2}$ , confirmam também o aumento observado.

Esta diferença na intensidade dos picos, é também justificada pelo maior valor da razão atômica Sn/Si = 0,01 no  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Cu}_{(\text{solv})}^{+2}$ , em relação ao valor da razão atômica Sn/Si = 0,008 no  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$ . Ou seja, este valor cai para 0,008, já que parte da camada do óxido de estanho(IV) não é detectada, porque ela é encoberta pela nova camada formada pelo complexo  $\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$ . Os espectros ESCA do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Cu}_{(\text{solv})}^{+2}$  e do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  são mostrados na figura 4, e os dados de ESCA destes compostos estão na tabela 1.

Para o  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  a razão atômica Co/Fe = 1,8(tabela 2) é diferente da razão atômica Co/Fe = 1 esperada para este composto. Isto é devido, à parte do  $\text{Co}^{+2}$  fracamente adsorvido no  $\equiv\text{SnOH}$  e na  $\equiv\text{SiOH}$ , que provavelmente é lixiviada pelo  $\text{HNO}_3$  durante a adsorção do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ . Esta observação é sustentada pelo menor valor da razão atômica Fe/Si(0,020) em relação ao valor da razão atômica Co/Si(0,036) no  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$ . Na ausência dessa provável lixiviação, estas duas razões deveriam ser iguais e conseqüentemente a razão Co/Fe deveria ser igual a 1.

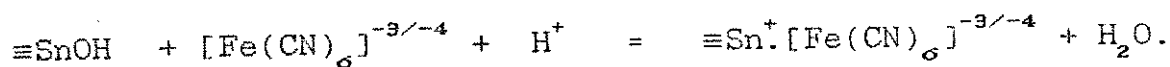
Outro fato que reforça esta observação é que a percentagem de cobalto(1,11) e da razão atômica Co/Si(0,036) no  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  são menores que a percentagem de cobalto(2,5) e a razão atômica Co/Si(0,079) no  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Co}_{(\text{solv})}^{+2}$ .



Mas, as energias de ligação do  $\text{Co}(2p^{1/2} - 2p^{3/2})$  de 782,0eV no  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Co}^{+2}_{(\text{solv})}$  e no  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  (fig 5A e 5B) e do  $\text{Fe}(2p^{1/2} - 2p^{3/2})$  de 708,6eV (5C) no composto  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$ , apresentam uma boa concordância com as energias de ligação do  $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e dos filmes destes materiais depositados sobre diferentes superfícies (73,84,85).

Os espectros ESCA do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{Co}^{+2}_{(\text{solv})}$  e do  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  aparecem na figura 5 e os dados ESCA destes compostos estão na tabela 2.

Considerando o caráter fracamente básico do  $\equiv\text{SnOH}$ , a adsorção do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  pode também ocorrer diretamente na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$  a pH ácido de acordo com a reação:



Este composto mostrou-se quimicamente instável porque muda de coloração (passa de amarelo para azul) e de potencial redox, poucas horas depois de sintetizado. Mas, fazendo reagir esta espécie  $\equiv\text{Sn}^+.[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  (antes da mudança de coloração) diretamente com o cátion  $\text{M}^{+2}$ , obtem-se o composto estável  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ , mostrado na terceira etapa da síntese.

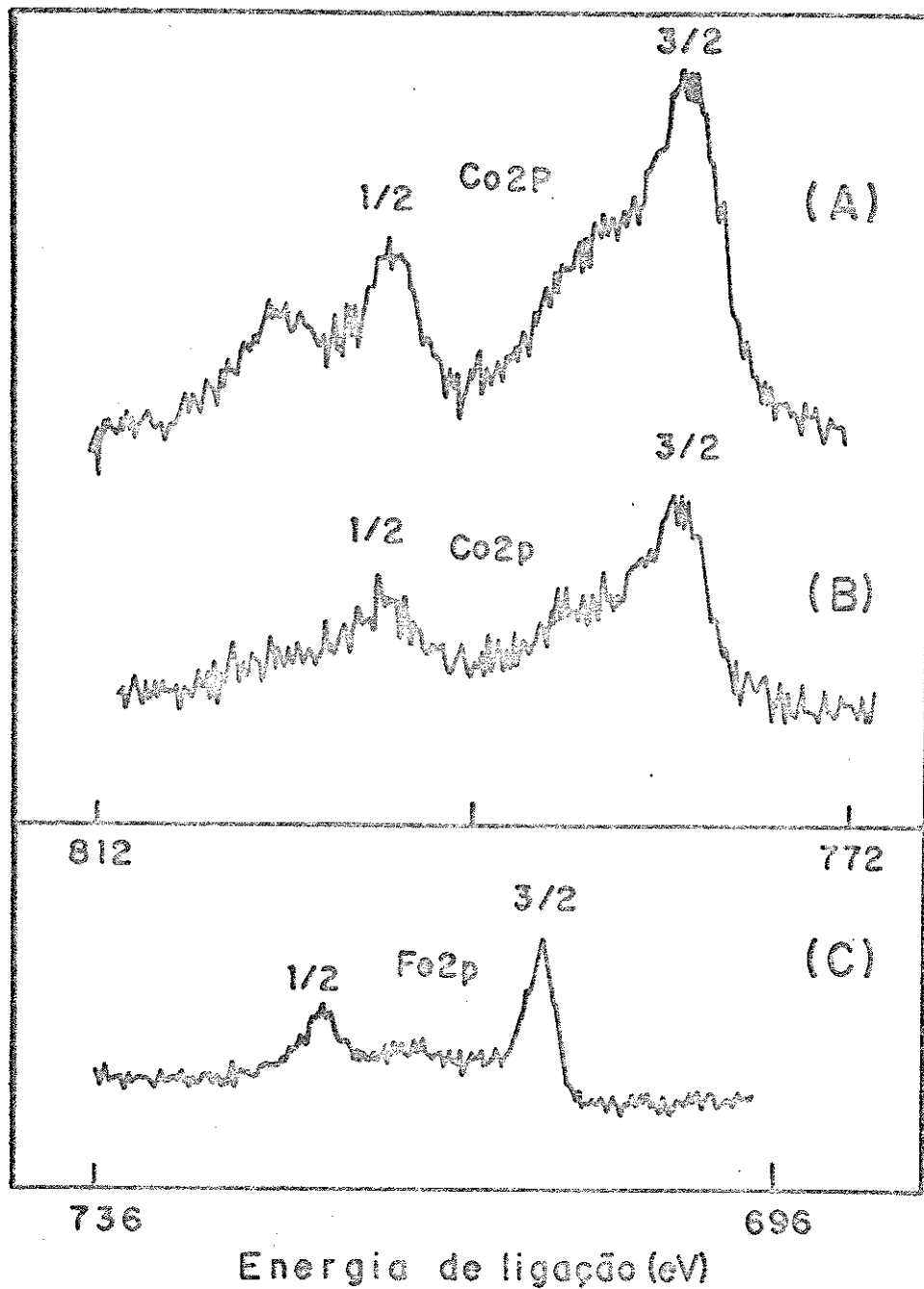


Fig. 5 Espectro ESCA do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2 \text{Co}^{+2}_{(\text{solv})}$  e do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1}$

A)  $\text{Co} (2p^{1/2} - 2p^{3/2})$  B)  $\text{Co} (2p^{1/2} - 2p^{3/2})$  C)  $\text{Fe} (2p^{1/2} - 2p^{3/2})$

Compostos	% Atômica							Razões Atômicas				Energia de ligação (eV)	
	Si	O	Sn	Co	Fe	N	Sn/Si	Co/Si	Fe/Si	Co/Fe	N/Si	Co(2p <sup>3/2</sup> -2p <sup>3/2</sup> )	Fe(2p <sup>3/2</sup> -2p <sup>3/2</sup> )
( $\equiv\text{SnO}^-$ ) <sub>2</sub> Co <sup>+2</sup> <sub>(solv)</sub>	32,31	64,6	0,52	2,5			0,016	0,079				782,3	
$\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{-1} \}$	30,88	61,76	0,37	1,11	0,62	5,23	0,012	0,036	0,020	1,8	0,17	782,0	709,6

Tabela 2 - Dados de ESCA do ( $\equiv\text{SnO}^-$ )<sub>2</sub> Co<sup>+2</sup><sub>(solv)</sub> e do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{-1} \}$

#### 4.2.5.- Espectros Infravermelho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados para conhecer a natureza da interação do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  com a superfície do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}_{(\text{solv})}^{+2}$ . Espectros de amostras recém preparadas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ ,  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  e do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  são mostrados nas figuras 6, 7 e 8 respectivamente.

Já os espectros de amostras envelhecidas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  e do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  são mostrados nas figuras 9 e 10.

Nestes espectros, observa-se claramente que a superfície da sílica pura foi modificada e que o  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  interage fracamente com a superfície do  $\equiv\text{SnOH}$  e fortemente com a superfície do  $(\equiv\text{SnO}^-)_2\text{M}_{(\text{solv})}^{+2}$ .

As frequências de estiramento da ligação CN( $\nu$ CN) nos sistemas  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ , aparecem deslocadas para frequências maiores em relação aquelas observadas para os sais de ferrocianeto e ferricianeto de potássio e para o  $\equiv\text{Sn}^+.[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ . Isto é, acima de  $2125$  e  $2035\text{cm}^{-1}$  para o  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , de  $2041\text{cm}^{-1}$  para o  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (86) e de  $2061\text{cm}^{-1}$  para o  $\equiv\text{Sn}^+.[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ . Este aumento na frequência de estiramento do cianeto, devido à coordenação entre o átomo de nitrogênio do cianeto e o ião metálico é confirmado na literatura pelos estudos de infravermelho dos sólidos e dos filmes de

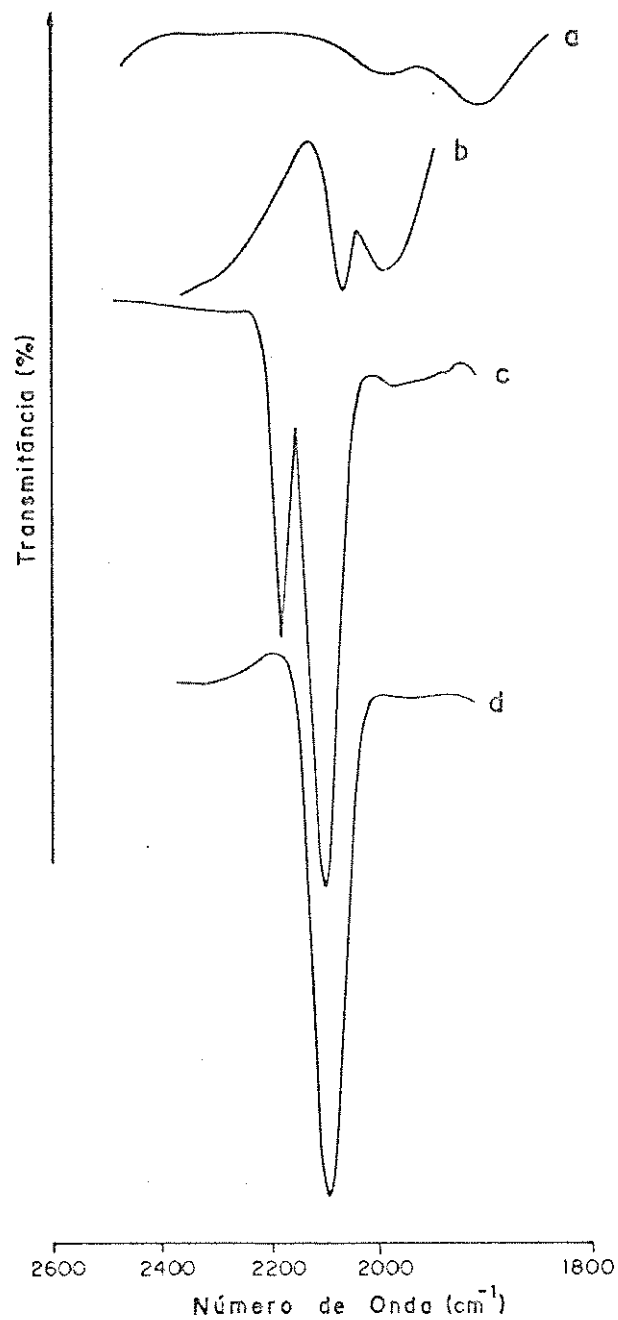


Fig. 6 Espectros infravermelho de

- |  |   |
|--|---|
| a) Sílica pura   | c) $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu} [\text{Fe}^{\text{III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1}$ |
| b) $\equiv\text{Sn}^+ [\text{Fe} (\text{CN})_6 ]^{-3/4}$ | d) $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu} [\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_6 ] \}^{-2}$  |

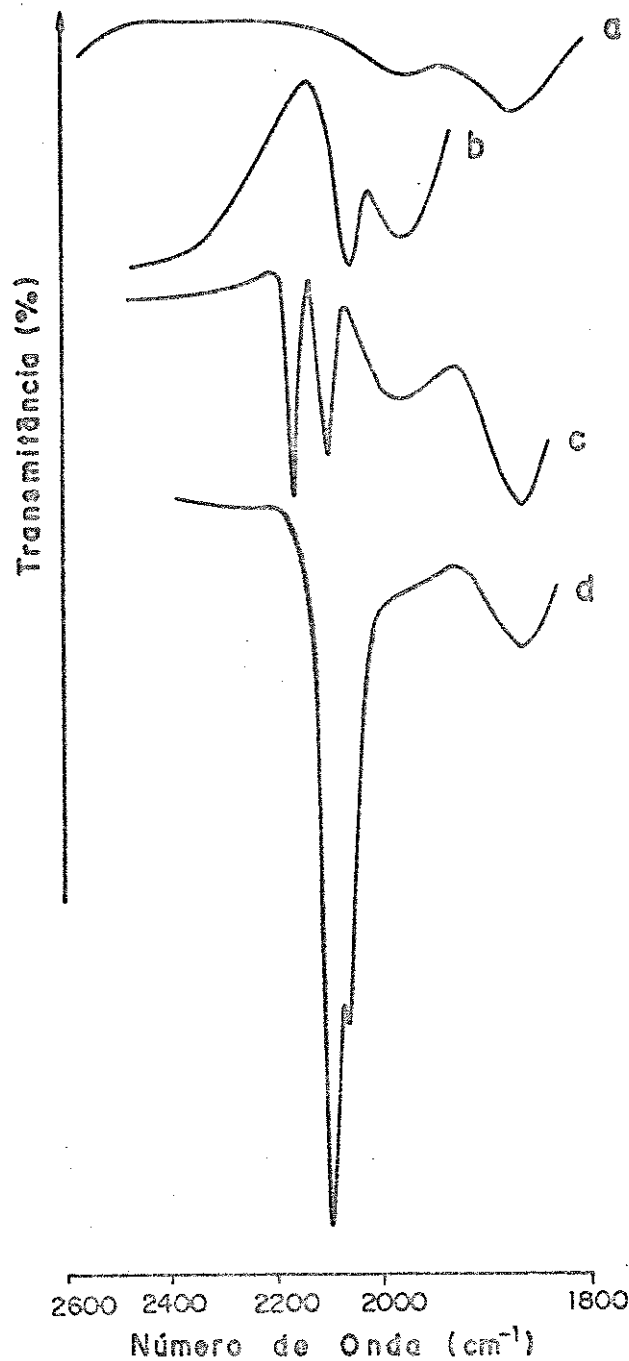


Fig 7 Espectros infravermelho de

- |  |   |
|--|---|
| a) Sílica pura   | c) $\equiv\text{Sn}^+ \cdot \{ \text{Ni} [\text{Fe}^{\text{III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1}$ |
| b) $\equiv\text{Sn}^+ \cdot [\text{Fe} (\text{CN})_6]^{-3/-4}$ | d) $\equiv\text{Sn}^+ \cdot \{ \text{Ni} [\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_6 ] \}^{-2}$  |

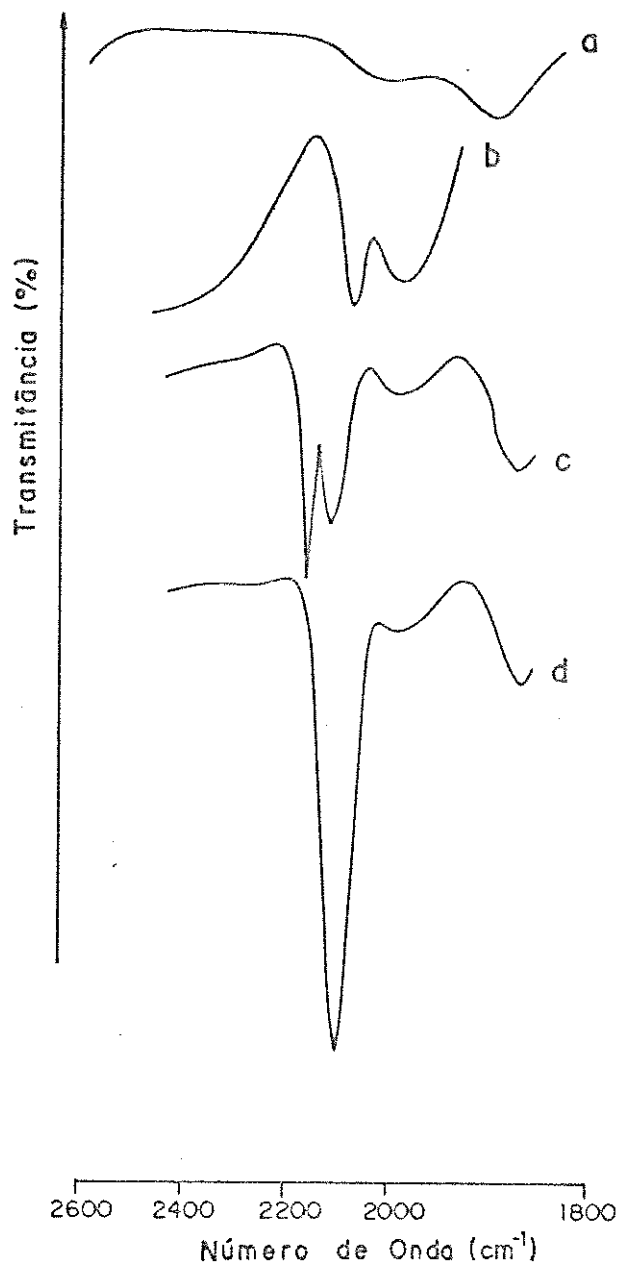


Fig. 8 Espectros infravermelho de

a) Sílica pura

b)  $\text{Sn}^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$

c)  $\text{Sn}^{4+}\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$

d)  $\text{Sn}^{4+}\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$

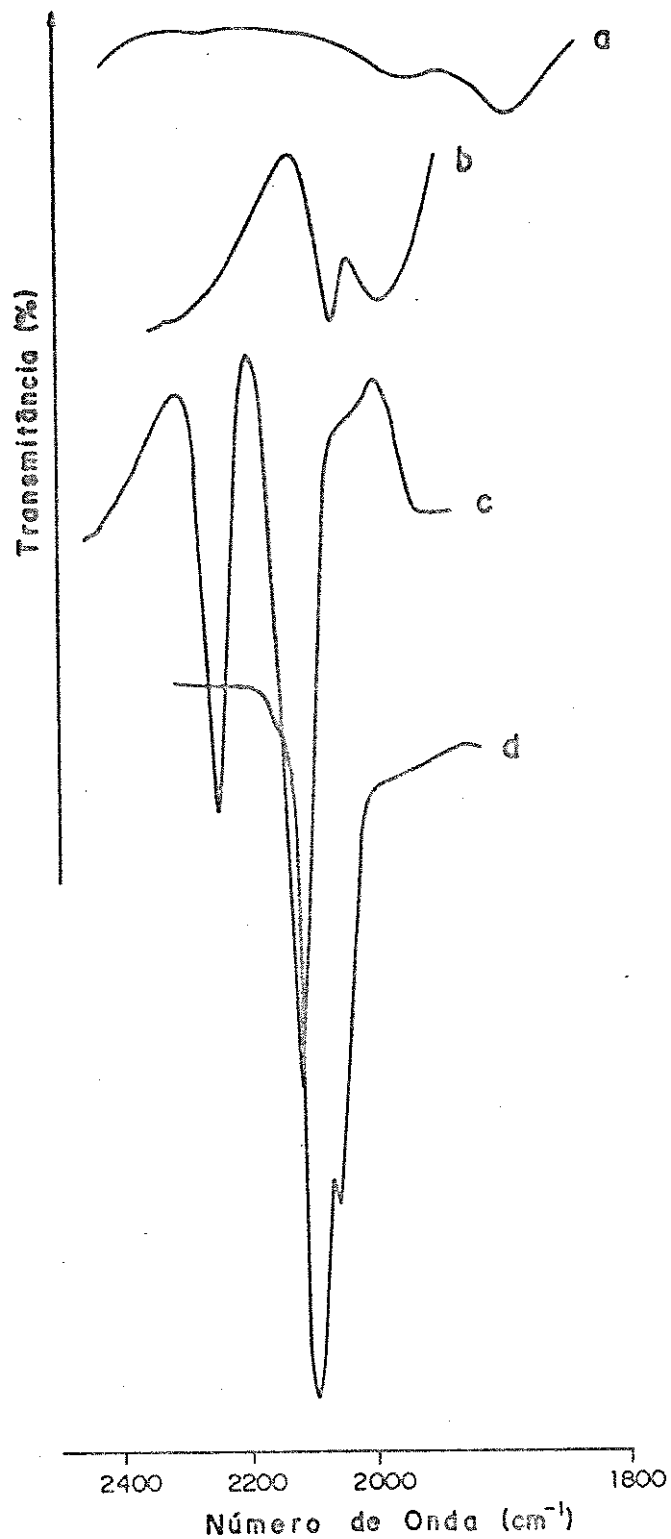


Fig.9 Espectros infravermelho de

- |   |   |
|---|---|
| a) Sílica pura  | c) $\equiv\text{Sn}^+ \left\{ \text{Ni} \left[ \text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6 \right] \right\}^{-1}$ |
| b) $\equiv\text{Sn}^+ \left[ \text{Fe}(\text{CN})_6 \right]^{-3/4}$ | d) $\equiv\text{Sn}^+ \left\{ \text{Ni} \left[ \text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6 \right] \right\}^{-2}$  |



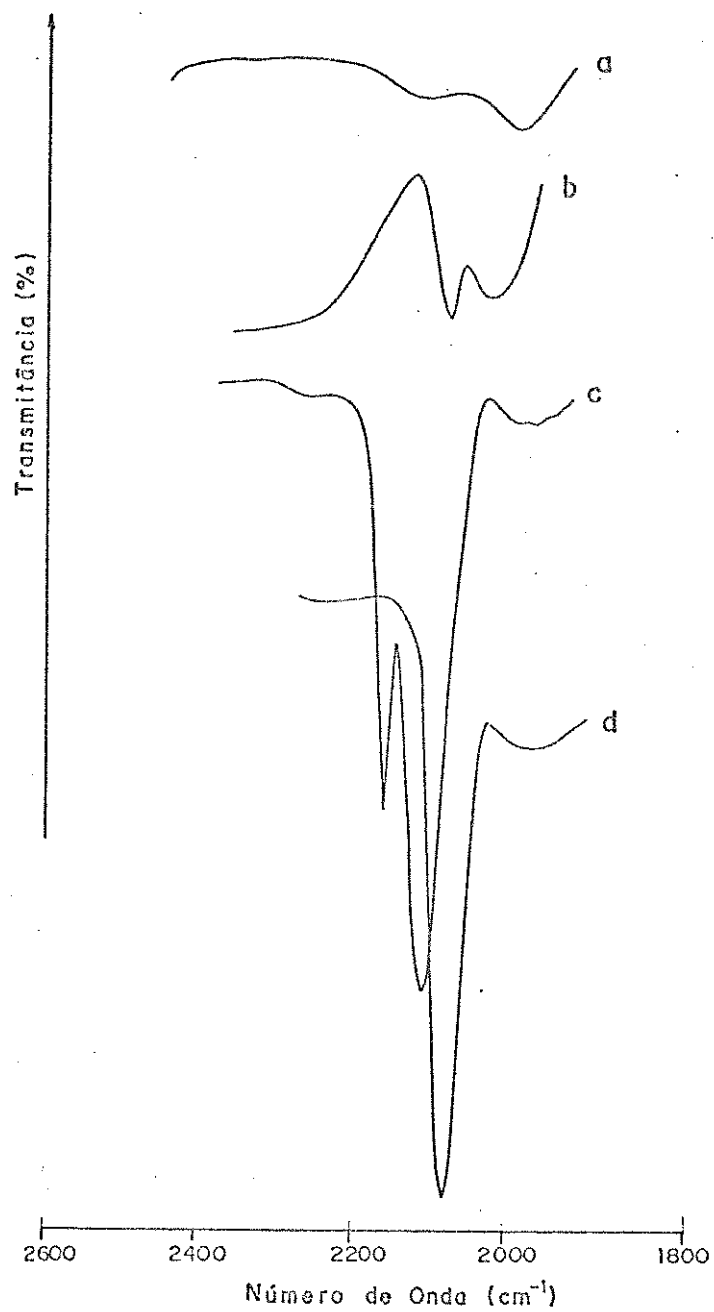


Fig.10 Espectros infravermelho de

- |   |   |
|---|---|
| a) Sílica pura  | c) $\equiv\text{Sn}^+ \left\{ \text{Co} [\text{Fe}^{\text{III}} (\text{CN})_6] \right\}^{-1}$ |
| b) $\equiv\text{Sn}^+ [\text{Fe} (\text{CN})_6]^{-3/4}$ | d) $\equiv\text{Sn}^+ \left\{ \text{Co} [\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_6] \right\}^{-2}$  |

hexacianoferratos de cobre(II), níquel(II) e cobalto(II) depositados eletroquimicamente em diferentes substratos(87-93).

No espectro do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{-1}\}$  (fig 7C) observa-se, que a banda em  $2166\text{cm}^{-1}$  do material recém preparado é mais intensa do que a banda em  $2099\text{cm}^{-1}$  do mesmo material. Um ano depois, espectros deste mesmo material mostraram que houve variações na intensidade destas bandas. A banda em  $2166\text{cm}^{-1}$  inicialmente mais intensa passou a ser a menos intensa, e a banda em  $2099\text{cm}^{-1}$  antes menos intensa passou a ser a mais intensa(fig.9C).

No caso dos espectros do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{-1}\}$  além, de se observar variações na intensidade das bandas do material envelhecido, observa-se também, que a banda em  $2118\text{cm}^{-1}$  do material recém preparado(fig.8C) aparece muito mais intensa e deslocada para a região de  $2104\text{cm}^{-1}$  no espectro do mesmo material envelhecido(fig.10C). Estas variações na intensidade e deslocamento das bandas observadas nos espectros destes materiais, sugerem que depois de um ano de envelhecimento aconteceram mudanças e arranjos estruturais na superfície destes compostos.

O fenômeno observado pode ser explicado considerando uma possível mobilidade das espécies  $[\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/-2}]$  na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ . Com o tempo houve um aumento na reticulação das mesmas levando à formação de agregados ou ilhas moleculares com maior grau de organização e cristalinidade. É provável que nestes agregados ou ilhas moleculares, é facilitada a formação de

uma estrutura octaédrica definida dos  $\{ M[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$  na superfície do  $\equiv SnOH$ . Bocarsly e colaboradores explicaram de maneira similar, a relação entre estrutura e reatividade de eletrodos de platina modificados com  $\{ Ni[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$  e  $\{ Cd[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$  (69,71).

As figuras 7D e 9D, mostram os espectros do  $\equiv Sn^+ \{ Ni[Fe^{II}(CN)_6] \}^{-2}$  com duas bandas, uma menos intensa em  $2060cm^{-1}$  e outra mais intensa em  $2098cm^{-1}$ . A banda em  $2060cm^{-1}$  é atribuída ao  $[Fe(CN)_6]^{-4}$  que não reage com o  $Ni^{+2}$  e que conseqüentemente não formam o  $\equiv Sn^+ \{ Ni[Fe^{II}(CN)_6] \}^{-2}$ . Ou seja, esta banda é do  $[Fe(CN)_6]^{-4}$  que seguramente fica adsorvido na superfície do  $\equiv SnOH$ . Esta afirmação é consistente com a banda em  $2061cm^{-1}$  observada para o  $[Fe(CN)_6]^{-4}$  adsorvido no  $\equiv SnOH$  (fig.7B).

Na literatura, estudos de infravermelho do sólido  $Ni_2[Fe^{II}(CN)_6] \cdot xH_2O$  também confirmam a existencia desta banda como sendo do  $[Fe(CN)_6]^{-4}$  livre(92,94).

Por outro lado, na figura 8D, é mostrado o espectro do  $\equiv Sn^+ \{ Co[Fe^{II}(CN)_6] \}^{-2}$  recém preparado com uma banda na região de  $2103cm^{-1}$  e na figura 10D é mostrado o espectro deste mesmo material envelhecido com uma banda em  $2086cm^{-1}$ . Esta diminuição na frequência de estiramento do cianeto, mostra uma boa concordancia com a banda em  $2081cm^{-1}$  do sólido  $Co_2[Fe^{II}(CN)_6] \cdot xH_2O$ (90), e um claro indício de um possível rearranjo do  $\{ Co[Fe^{II}(CN)_6] \}^{-2}$  na superfície do  $\equiv SnOH$ . Cabe salientar, que dos três sistemas, só o  $\equiv Sn^+ \{ Cu[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$  não apresentou mudancas na região

do infravermelho, nem variações no  $E^0$  depois do envelhecimento do material. Este fato sugere, que durante a síntese o  $\{Cu[Fe^{II/III}(CN)_6]\}^{-1/-2}$  se arranja de maneira estável e definida na superfície do  $\equiv SnOH$ .

Em todos os casos, os espectros mostrados indicam que existe uma forte interação eletrostática possivelmente de tipo par iônico entre os  $\{M[Fe^{II/III}(CN)_6]\}^{-1/-2}$  e o  $\equiv SnOH$ , responsável pelo aumento da intensidade das bandas observadas e pela grande estabilidade química dos compostos formados.

Levando em consideração, a grande semelhança entre os nossos resultados de infravermelho e os da literatura (73,83,90-93,95,96) tudo indica, que nos compostos  $\equiv Sn^+ \{M[Fe^{II}(CN)_6]\}^{-2}$  o arranjo das espécies  $\{M[Fe^{II}(CN)_6]\}^{-2}$  na superfície do  $\equiv SnOH$  é octaédrico. Já no caso, dos espectros dos  $\equiv Sn^+ \{M[Fe^{III}(CN)_6]\}^{-1}$ , observa-se que apresentam uma banda a mais do que os espectros dos  $\equiv Sn^+ \{M[Fe^{II}(CN)_6]\}^{-2}$  indicando com isto, um provável abaixamento na simetria destes compostos.

Na tabela 3, são mostradas as bandas de absorção dos complexos análogos do azul da prússia de fórmula geral  $(M_1^A)_J[M_2^B(CN)_6]_K \cdot xH_2O$ , e as bandas destes complexos enxertados na superfície do  $\equiv SnOH$  de fórmula geral  $\equiv Sn^+ \{M[Fe^{II/III}(CN)_6]\}^{-1/-2}$ .

Complexos Análogos do Azul da Prússia de Fórmula Geral $(M_1^A)_J [M_2^B(CN)_6]_K \cdot XH_2O$ *	Estado de Oxidação do Metal	Bandas no I.V. $\nu_{CN}$ (cm <sup>-1</sup> )	Bandas no I.V. $\nu_{CN}$ (cm <sup>-1</sup> )	Estado de Oxidação do Metal	Complexos Análogos do Azul da Prússia Enxertados na Superfície do $\equiv SnOH$ de Fórmula geral $\equiv Sn^+ \{ [MFe^{1/3m}(CN)_6] \}^{-1/2}$
$Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot 14 H_2O$	Fe (III)	2175 2100	2170 2101	Fe (III)	$\equiv Sn^+ \{ Cu [Fe(CN)_6] \}^{-1}$
$Cu_2 [Fe(CN)_6] \cdot 2 H_2O$	Fe (II)	2095	2093	Fe (II)	$\equiv Sn^+ \{ Cu [Fe(CN)_6] \}^{-2}$
$Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot 6 H_2O$	Fe (III)	2165 2090	2166 2099	Fe (III)	$\equiv Sn^+ \{ Ni [Fe(CN)_6] \}^{-1}$
$Ni_2 [Fe(CN)_6] \cdot 2 H_2O$	Fe (III)	2096	2098 2060	Fe (II)	$\equiv Sn^+ \{ Ni [Fe(CN)_6] \}^{-2}$
$Co_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot 3 H_2O$	Fe (III)	2125	2159 2118	Fe (III)	$\equiv Sn^+ \{ Co [Fe(CN)_6] \}^{-1}$
$Co_2 [Fe(CN)_6] \cdot 2 H_2O$	Fe (II)	2081	2086	Fe (II)	$\equiv Sn^+ \{ Co [Fe(CN)_6] \}^{-2}$

Tabela 3 Bandas de absorção na região do infravermelho dos complexos análogos do azul da prússia não suportados e bandas destes complexos enxertados na superfície do  $\equiv SnOH$ .

\* referencias : 73, 83, 90-96

#### 4.2.6.- Espectros Eletrônicos.

Com a finalidade de se obter informações sobre a forma de coordenação dos  $\{M[Fe^{II/III}(CN)_6]\}^{-1/-2}$  com o  $\equiv SnOH$ , foram registrados espectros de absorção eletrônica na região de 190 - 750nm, usando-se tetracloreto de carbono como meio em cela de quartzo com 2mm de caminho óptico. Utilizou-se tetracloreto de carbono porque este tem índice de refração ( $CCl_4^{20} n_D = 1,4595$ ) próximo ao índice de refração da sílica ( $SiO_2^{40} n_D = 1,45845$ ), minimizando desta forma, o efeito do espalhamento da luz.

Todos os compostos  $\equiv Sn^+ \{M[Fe^{II/III}(CN)_6]\}^{-1/-2}$  apresentam a mesma coloração dos compostos modelo. O  $\equiv Sn^+ \{Cu[Fe^{III}(CN)_6]\}^{-1}$  é amarelo esverdeado, o  $\equiv Sn^+ \{Cu[Fe^{II}(CN)_6]\}^{-2}$  é marrom, o  $\equiv Sn^+ \{Ni[Fe^{III}(CN)_6]\}^{-1}$  é amarelo, o  $\equiv Sn^+ \{Ni[Fe^{II}(CN)_6]\}^{-2}$  é verde, o  $\equiv Sn^+ \{Co[Fe^{III}(CN)_6]\}^{-1}$  é marrom e o  $\equiv Sn^+ \{Co[Fe^{II}(CN)_6]\}^{-2}$  é verde.

Os espectros eletrônicos de absorção do  $\equiv Sn^+ \{Cu[Fe^{II}(CN)_6]\}^{-2}$  (Fig 11) e do  $\equiv Sn^+ \{Cu[Fe^{III}(CN)_6]\}^{-1}$  (fig 12), apresentaram uma banda de intervalência em 480nm, atribuída à transferência de carga do ferro para o cobre nos dois casos(60). Apresentaram também uma outra em 255nm, que pode ser atribuída à transferência de carga do cianeto para o cobre(99). No entanto, foi também observado nos dois casos um ombro em torno de 320nm, que pode ser atribuído à transição d-d nos complexos,  $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$  no caso do  $\equiv Sn^+ \{Cu[Fe^{II}(CN)_6]\}^{-2}$  e  $^2T_{2g} \rightarrow ^2A_{2g}$  ou  $^2T_{1g}$  para o

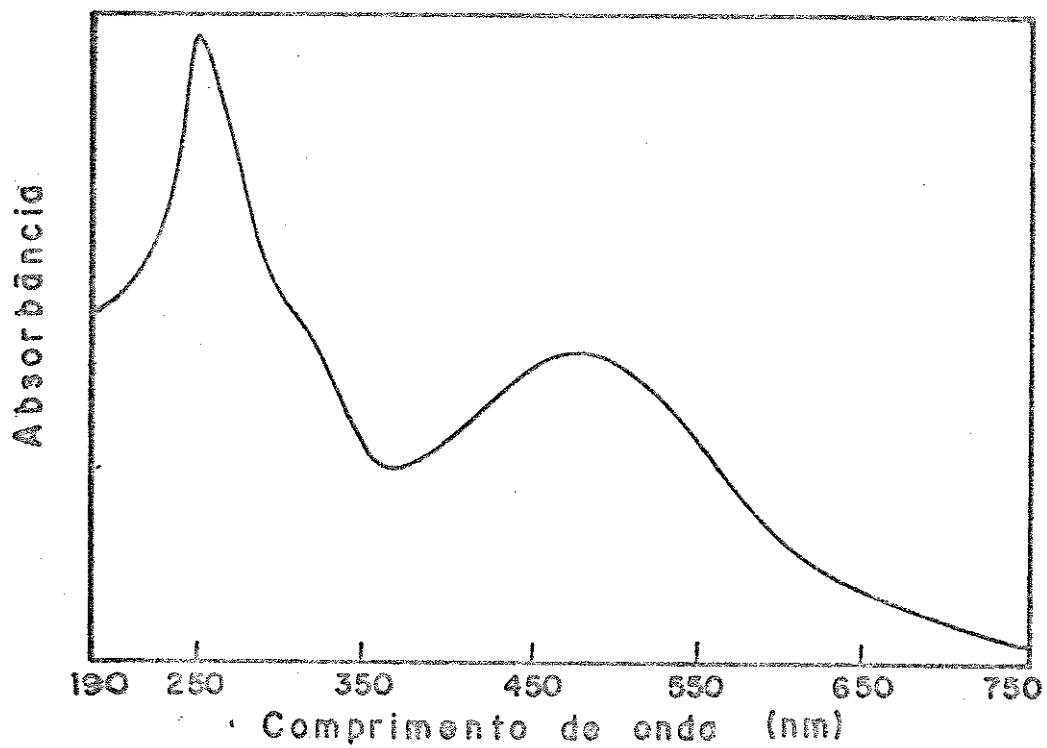
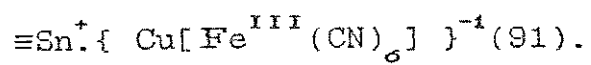


Fig. 11 Espectro de absorção eletrônica do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \}^{-2}$ .

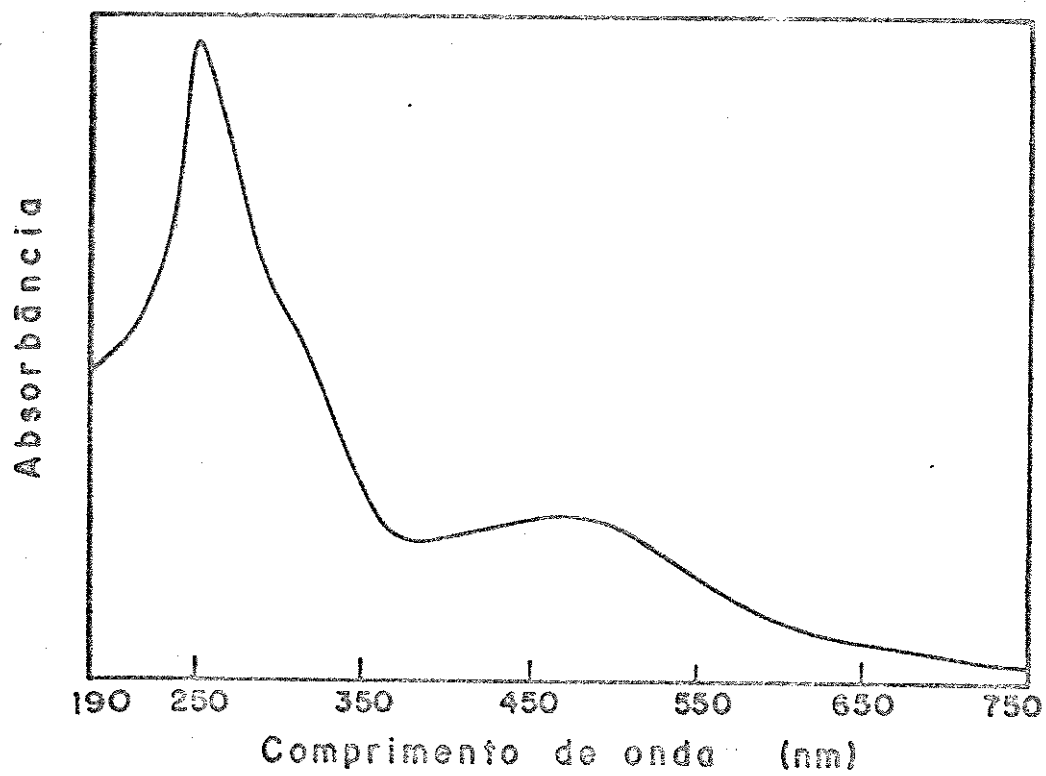


Fig.12 Espectro de absorção eletrônica do  $\equiv\text{Sn}^+ \cdot \{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^-$



Na fig.13, é mostrado o espectro eletrônico do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$  com uma banda de transferência de carga do ferro para o níquel em 300nm(99). Uma outra, em 250nm que pode ser atribuída à transferência de carga do cianeto para o níquel(99). Além destas bandas é observada uma em 430nm não atribuída. No espectro eletrônico do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]\}^{-1}$  (fig.14) são observados três bandas em 250, 290 e 400nm; sendo a de 250nm atribuída à transferência de carga do cianeto para o níquel(99), a de 290nm atribuída à transição d-d  ${}^2\text{T}_{2u} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ (91) e a de 400nm para a transferência de carga do níquel para o ferro(99).

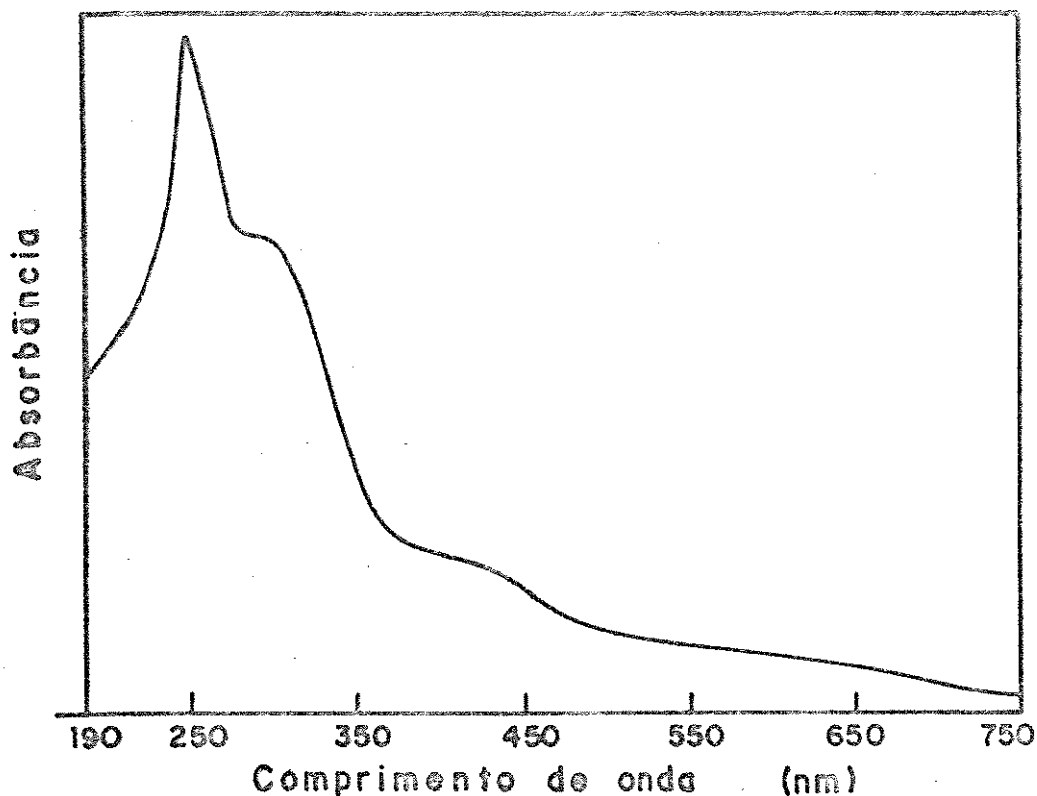


Fig.13 Espectro de absorção eletrônica do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$

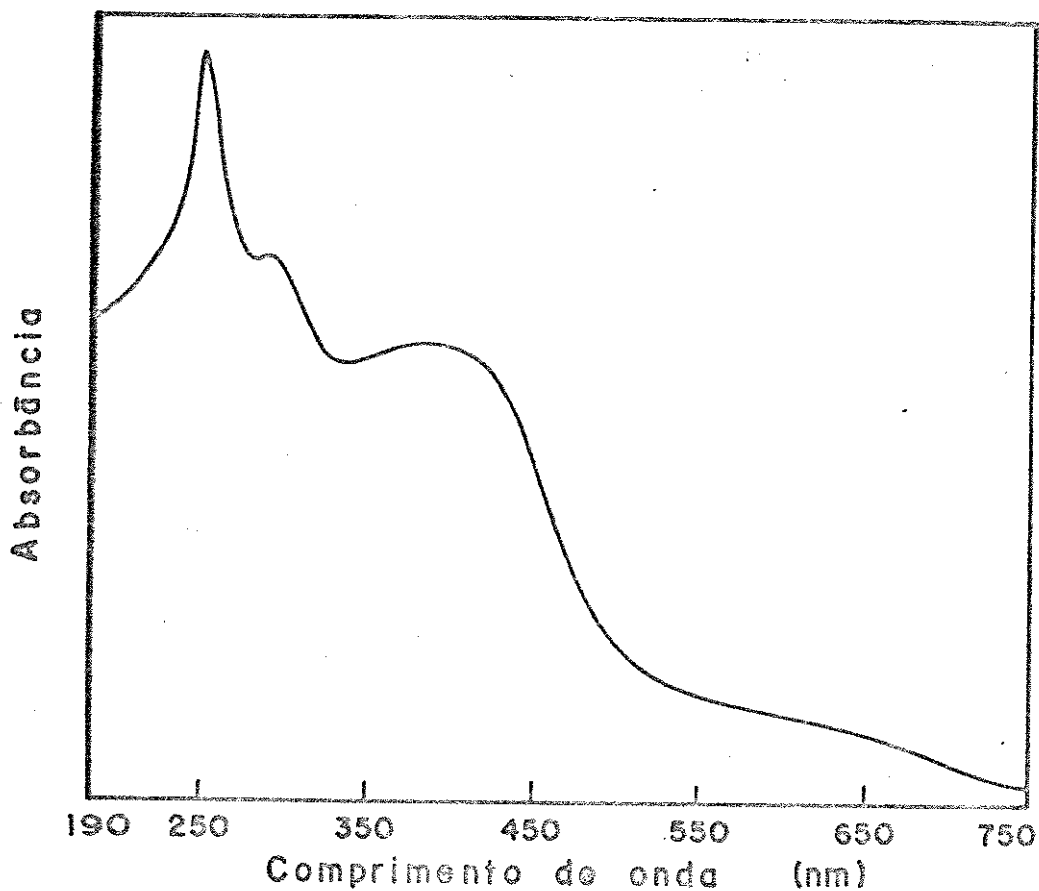


Fig.14 Espectro de absorção eletrônica do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \}^{-1}$

Já o espectro eletrônico do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \}^{-2}$  (fig.15), apresentam três bandas em 250, 360 e 510nm sendo atribuídas como transferência de carga do cianeto para o cobalto, do ferro para o cobalto e do cobalto para o ferro, respectivamente(99). O espectro do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6] \}^{-1}$  (fig.16) apresenta três bandas 250,360 e 510nm que foram atribuídas da mesma forma que o  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \}^{-2}$ .

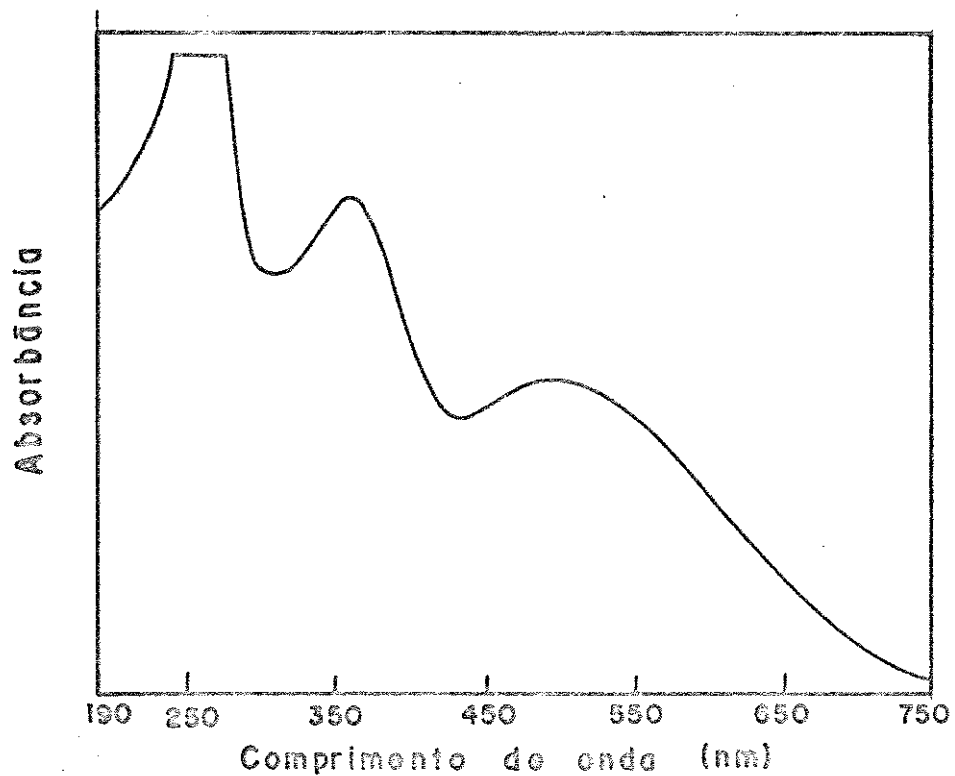


Fig.15 Espectro de absorção eletrônica do  $\equiv \text{Sn}^+ \cdot \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_6 ] \}^{-2}$

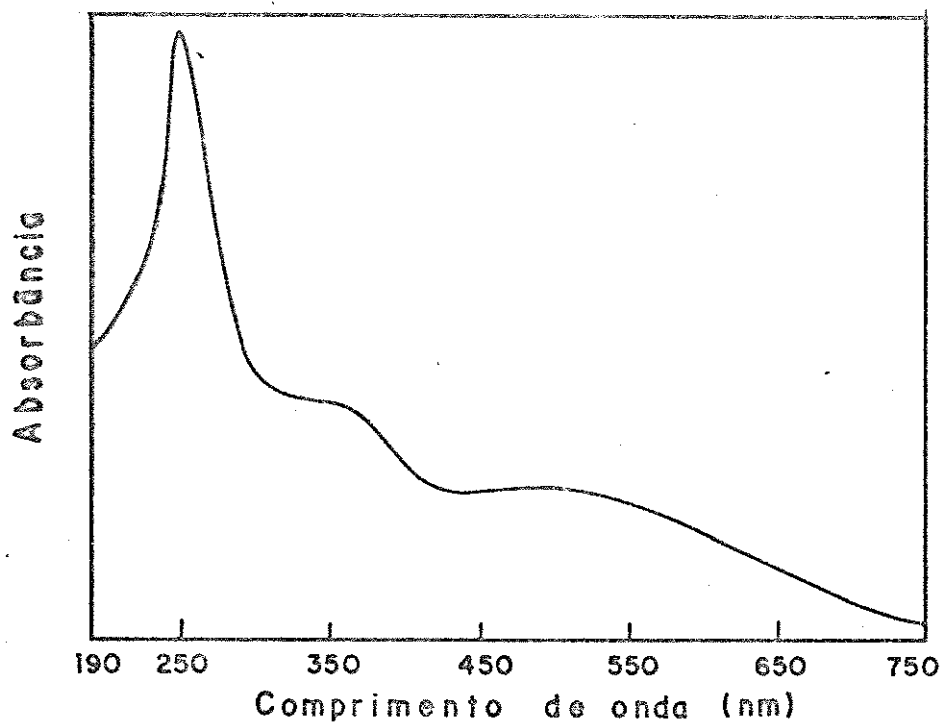


Fig.16 Espectro de absorção eletrônica do  $\equiv \text{Sn}^+ \cdot \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1}$

Todas as bandas de transferência de carga observadas, evidenciam a estabilização destes compostos pela retrodoação entre os cianetos e os metais constituintes do sistema(67,92,97,98)  $(M_1^A)_J [M_2^B(CN)_6]_K \cdot xH_2O$  onde,  $M_1^A = Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  e  $Co^{+2}$  e  $M_2^B = Fe^{II/III}$ .

Na tabela 4, são mostradas as bandas na região do UV-Visível dos complexos análogos do azul da prússia de fórmula geral  $(M_1^A)_J [M_2^B(CN)_6]_K \cdot xH_2O$ , e as bandas observadas no UV-Visível destes complexos enxertados no  $\equiv SnOH$  de fórmula geral  $\equiv Sn^+ \{ M [Fe^{II/III} (CN)_6] \}^{-1/-2}$ .

#### 4.2.7.- Espectros Mössbauer.

Os espectros Mössbauer dos  $\equiv Sn^+ \{ M [Fe^{II} (CN)_6] \}^{-2}$  são mostrados na fig.17, 18 e 19 respectivamente. Pode-se observar que os espectros são muito semelhantes, indicando pouca influência dos cátions  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  e  $Co^{+2}$ . Os parâmetros Mössbauer destes compostos aparecem na tabela 5. Estes parâmetros revelam a presença de duas espécies, sendo uma delas predominante nos três compostos a qual, apresenta um acoplamento quadrupolar(QS) nulo e um singlete com deslocamento isomérico(IS) entre  $-0,07$  e  $-0,05 mm.s^{-1}$  que é muito próximo do valor reportado na literatura(73,100-103) para os compostos modelo não suportados. Estes resultados confirmam que a maior parte do  $[M [Fe^{II} (CN)_6] ]^{-2}$  enxertado, apresenta o ferro com uma simetria cúbica, que só é

Complexos Análogos do Azul da Prússia de Fórmula Geral $(M_1^A)_j [M_2^B(CN)_6]_k \cdot XH_2O$	Estado de Oxidação do Metal	Bandas no UV-Visível $\lambda$ (nm)	Bandas no UV-Visível $\lambda$ (nm)	Estado de Oxidação do Metal	Bandas no UV-Visível $\lambda$ (nm)	Complexos Análogos do Azul da Prússia Enxertados na Superfície do $\equiv SnOH$ de Fórmula geral $\equiv Sn^+ \{M [Fe^{IV}(CN)_6]\}^{-1/-2}$
$Cu_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot 14 H_2O$	Fe (III)	490 (BTC: Fe-Cu) 310 (d-d)	460 (BTC: Fe-Cu) 320 (d-d) 255 (BTC: CN-Cu)	Fe (III)	460 (BTC: Fe-Cu) 320 (d-d) 255 (BTC: CN-Cu)	$\equiv Sn^+ \{Cu[Fe(CN)_6]\}^{-1}$
$Cu_2 [Fe(CN)_6] \cdot 2 H_2O$	Fe (II)	515 (BTC: Ni-Fe) 252 (BTC: CN-Cu)	480 (BTC: Fe-Cu) 320 (d-d) 255 (BTC: CN-Cu)	Fe (II)	480 (BTC: Fe-Cu) 320 (d-d) 255 (BTC: CN-Cu)	$\equiv Sn^+ \{Cu[Fe(CN)_6]\}^{-2}$
$Ni_3 [Fe(CN)_6]_2 \cdot 6 H_2O$	Fe (III)	420 (BTC: Ni-Fe) 320 (BTC: Fe-Ni) 249 (BTC: CN-Ni)	400 (BTC: Ni-Fe) 290 (BTC: Fe-Ni) 250 (BTC: CN-Ni)	Fe (III)	400 (BTC: Ni-Fe) 290 (BTC: Fe-Ni) 250 (BTC: CN-Ni)	$\equiv Sn^+ \{Ni[Fe(CN)_6]\}^{-1}$
$Ni_2 [Fe(CN)_6] \cdot 2 H_2O$	Fe (II)	303 (BTC: Fe-Ni) 298 (BTC: Fe-Ni)	300 (BTC: Fe-Ni) 430 (BTC: Ni-Fe) 250 (BTC: CN-Ni)	Fe (II)	300 (BTC: Fe-Ni) 430 (BTC: Ni-Fe) 250 (BTC: CN-Ni)	$\equiv Sn^+ \{Ni[Fe(CN)_6]\}^{-2}$
$Co_3 [Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	Fe (III)	525 (BTC: Co-Fe) 384 (BTC: Fe-Co)	510 (BTC: Co-Fe) 360 (BTC: Fe-Co) 250 (BTC: CN-Co)	Fe (III)	510 (BTC: Co-Fe) 360 (BTC: Fe-Co) 250 (BTC: CN-Co)	$\equiv Sn^+ \{Co[Fe(CN)_6]\}^{-1}$
$Co_2 [Fe(CN)_6] \cdot 2 H_2O$	Fe (II)	370 (BTC: Fe-Co) 490 (BTC: Co-Fe)	360 (BTC: Fe-Co) 510 (BTC: Co-Fe) 250 (BTC: CN-Co)	Fe (II)	360 (BTC: Fe-Co) 510 (BTC: Co-Fe) 250 (BTC: CN-Co)	$\equiv Sn^+ \{Co[Fe(CN)_6]\}^{-2}$

Tabela 4. Bandas de absorção na região do UV-Visível dos complexos análogos do azul da prússia não suportados e bandas destes complexos enxertados na superfície do  $\equiv SnOH$ .

\* referências: 60, 91, 99

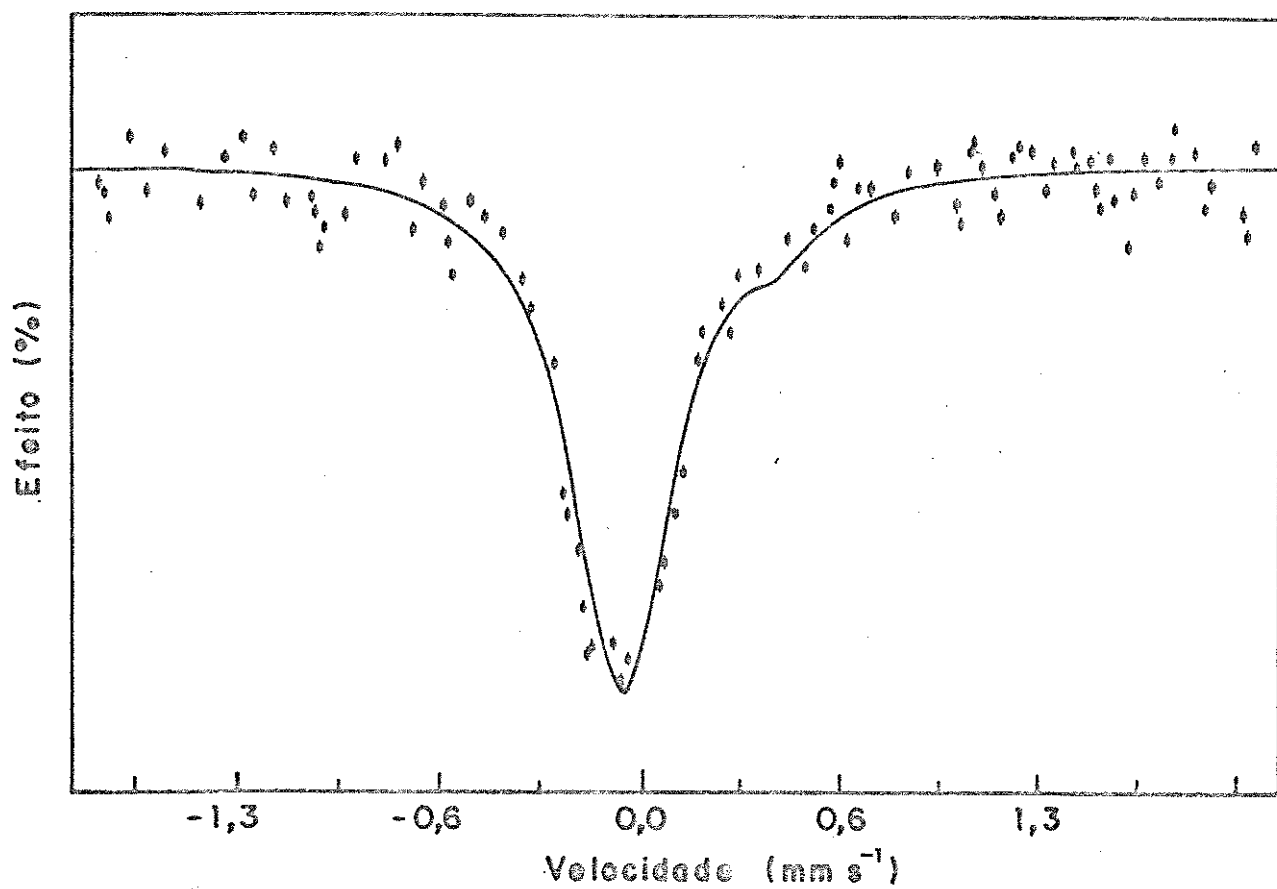


Fig.17 Espectro Mössbauer do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}^{-2}$  obtido a 298 K.

possível, através da formação de retículos cristalinos na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ . São estes retículos, os responsáveis pela seletividade eletroquímica destes materiais, discutida na próxima seção.

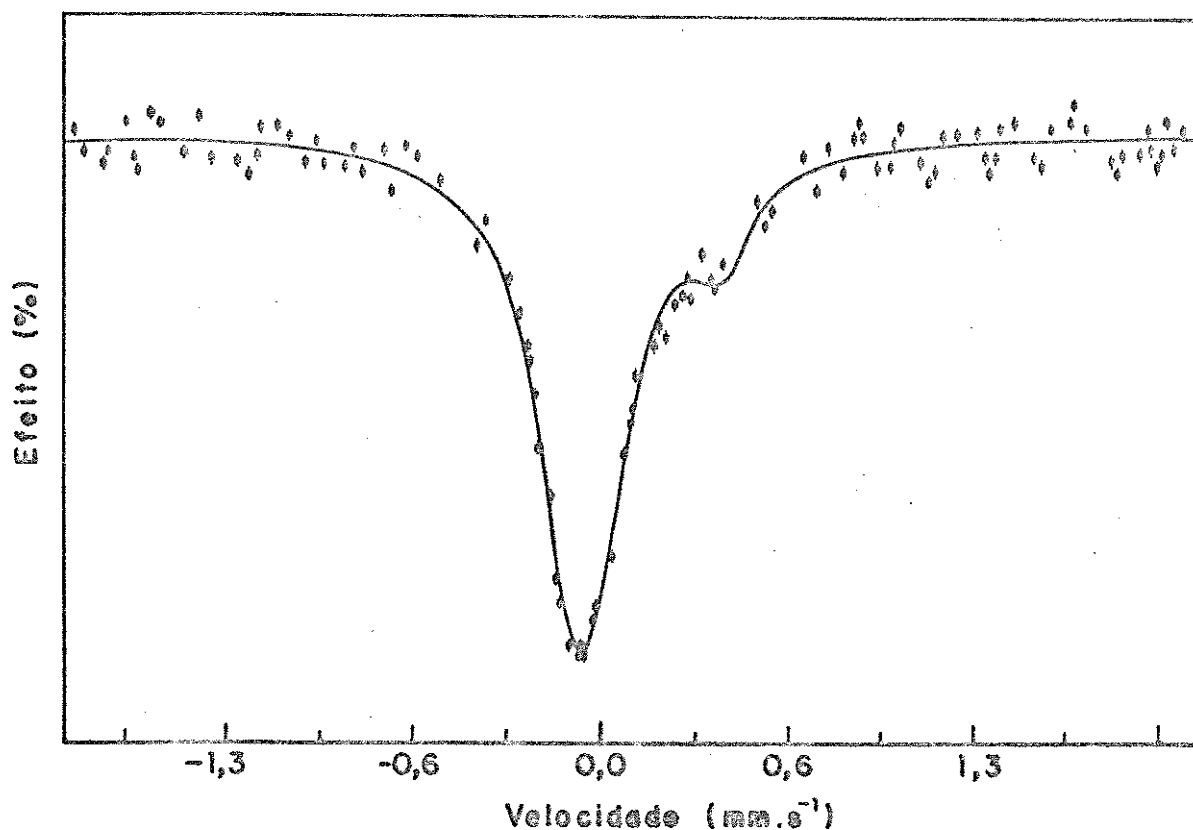


Fig 18 Espectro Mössbauer do  $\equiv\text{Sn}\{[\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{-2}]_2$  obtido a 298 K

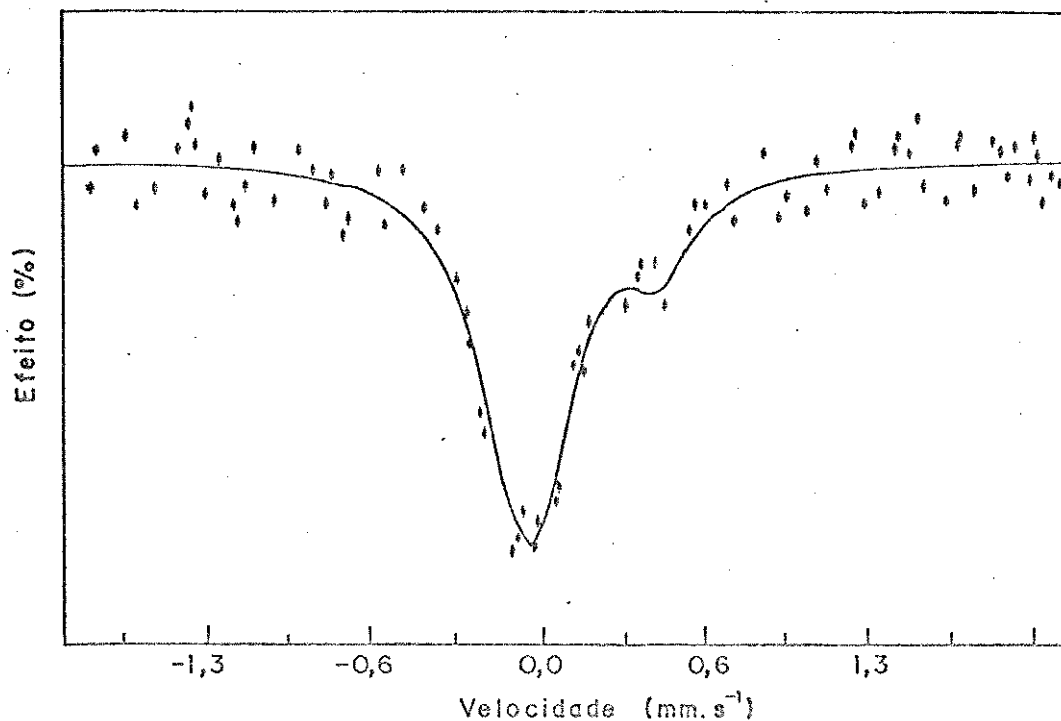


Fig 19 Espectro Mössbauer do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_6] \}^{-2}$  obtido a 298 K

Compostos	Deslocamento Isomérico (mm.s <sup>-1</sup> )	Acoplamento Quadrupolar
$\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu} [\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_6] \}^{-2}$	-0,07	0,00
	0,11	0,62
$\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_6] \}^{-2}$	-0,07	0,00
	0,11	0,60
$\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_6] \}^{-2}$	-0,05	0,00
	0,13	0,54

Tabela 5 Parâmetros Mössbauer dos Compostos  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{M} [\text{Fe}^{\text{II}} (\text{CN})_6] \}^{-2}$  (M = Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>)



#### 4.2.8.- Medidas Eletroquímicas.

##### 4.2.8.1.- Sistemas $\equiv\text{SnOH}$ e $\equiv\text{Sn}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ .

A primeira resposta de corrente versus potencial, com que iniciamos nosso estudo eletroquímico, é o ciclo voltamograma do suporte condutor,  $\equiv\text{SnOH}$  (fig. 20).

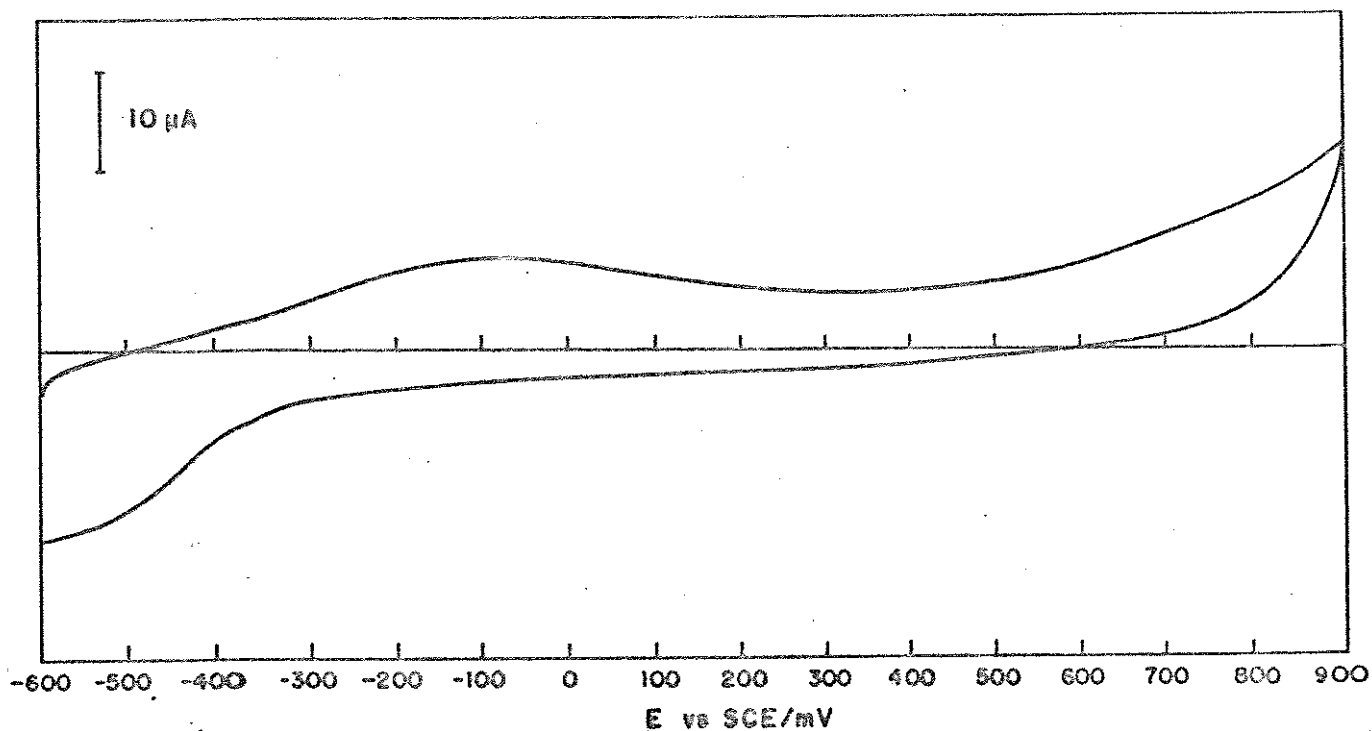


Fig. 20 Ciclo voltamograma do  $\equiv\text{SnOH}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0 M .

Velocidade de varredura: 50 mV/seg .

Nesta figura, a ausência da corrente de pico anódico ( $I_p^a$ ) e catódico ( $I_p^c$ ), na faixa de potencial entre -0,6 e 0,9V indica que o composto  $\equiv\text{SnOH}$  não apresentou nenhum processo redox. Este mesmo resultado é observado na faixa de potencial entre 1,0 e -1,0V, em estudos eletroquímicos de eletrodos de óxido de estanho(IV) quimicamente modificados(78).

Ciclovoltamogramas de amostras recém preparadas do  $\equiv\text{Sn}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  são mostrados em solução 1,0M de  $\text{LiNO}_3$  (fig 21), de  $\text{NaNO}_3$  (fig 22), de  $\text{KNO}_3$  (fig 23) e de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (fig 24).

Os potenciais formais redox,  $E^\circ = (E_p^a + E_p^c)/2$  onde  $E_p^a$  e  $E_p^c$  são os potenciais de pico anódico e catódico, determinados nestes eletrólitos, são muito próximos dos valores do  $E^\circ$  do  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  obtidos em solução aquosa na presença destes eletrólitos(104-107). Esta espécie,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  imobilizada sobre  $\equiv\text{SnOH}$ , mostrou-se eletroquimicamente instável porque sofreu lixiviação depois de poucos ciclos redox, mostrando claramente que não é aderida fortemente na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ .

#### 4.2.8.2.- Sistema $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ .

O estudo eletroquímico da espécie eletroativa  $\{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ , imobilizada sobre  $\equiv\text{SnOH}$ , apresentou propriedades eletroquímicas muito similares daquelas apresentadas pelos complexos de valência mista,  $\text{Cu}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e o  $\text{Cu}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , depositados em diversas

superfícies (60-62, 108, 109).

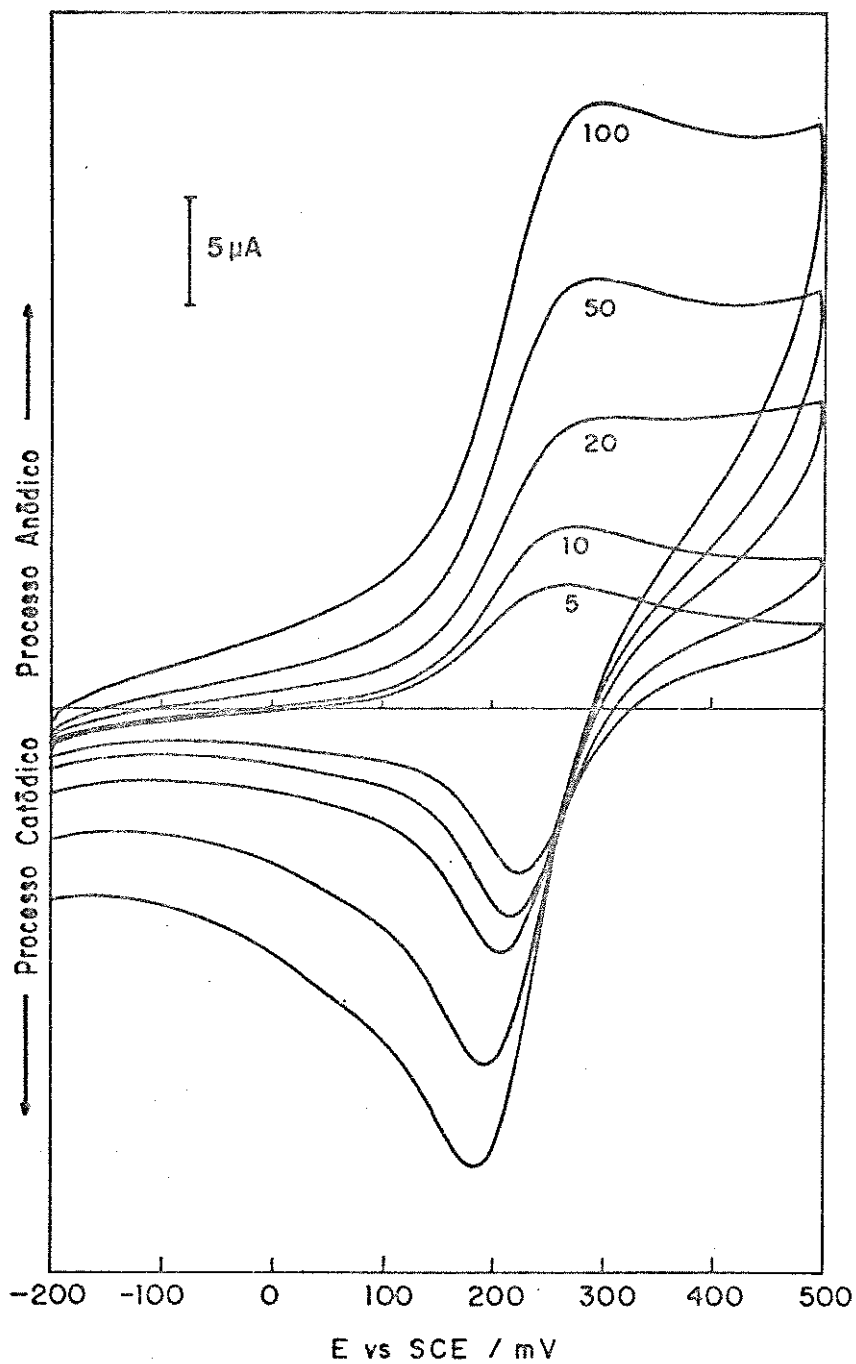


Fig. 21 Ciclovoltamogramas do  $\Xi\text{Sn}^+[\text{NC-Fe}(\text{CN})_5]^{-3/-4}$  em  $\text{LiNO}_3$  1,0 M a diferentes velocidades de varredura: 5, 10, 20, 50 e 100 mV/seg.

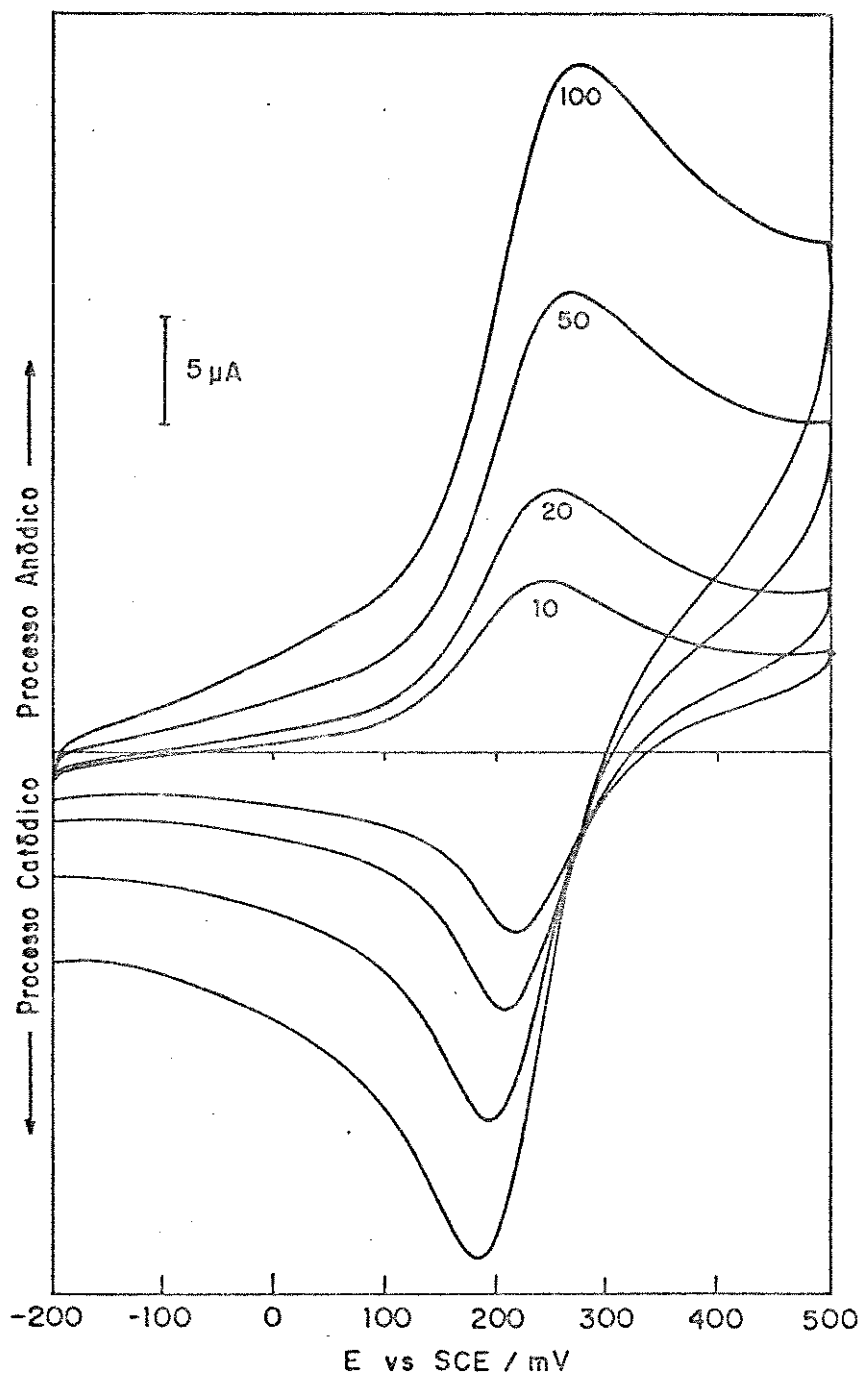


Fig.22 Ciclovoltamogramas do  $\text{[Sn}^{\text{III}}\text{NC-Fe(CN)}_5\text{]}^{3-/4-}$  em  $\text{NaNO}_3$  1,0M a diferentes velocidades de varredura: 10, 20, 50 e 100 mV/seg.

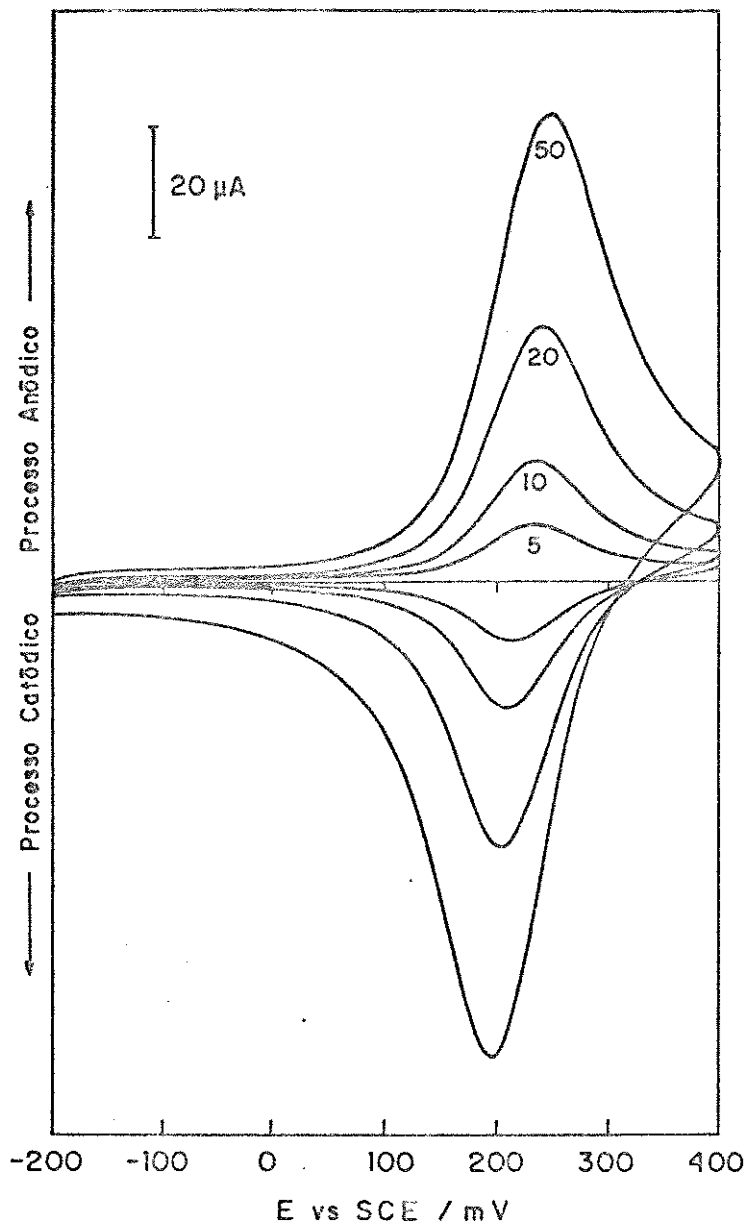


Fig. 23 Ciclovoltamogramas do  $\text{Sn}^{4+}[\text{NC-Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0 M a diferentes velocidades de varredura: 5, 10, 20 e 50 mV/seg.

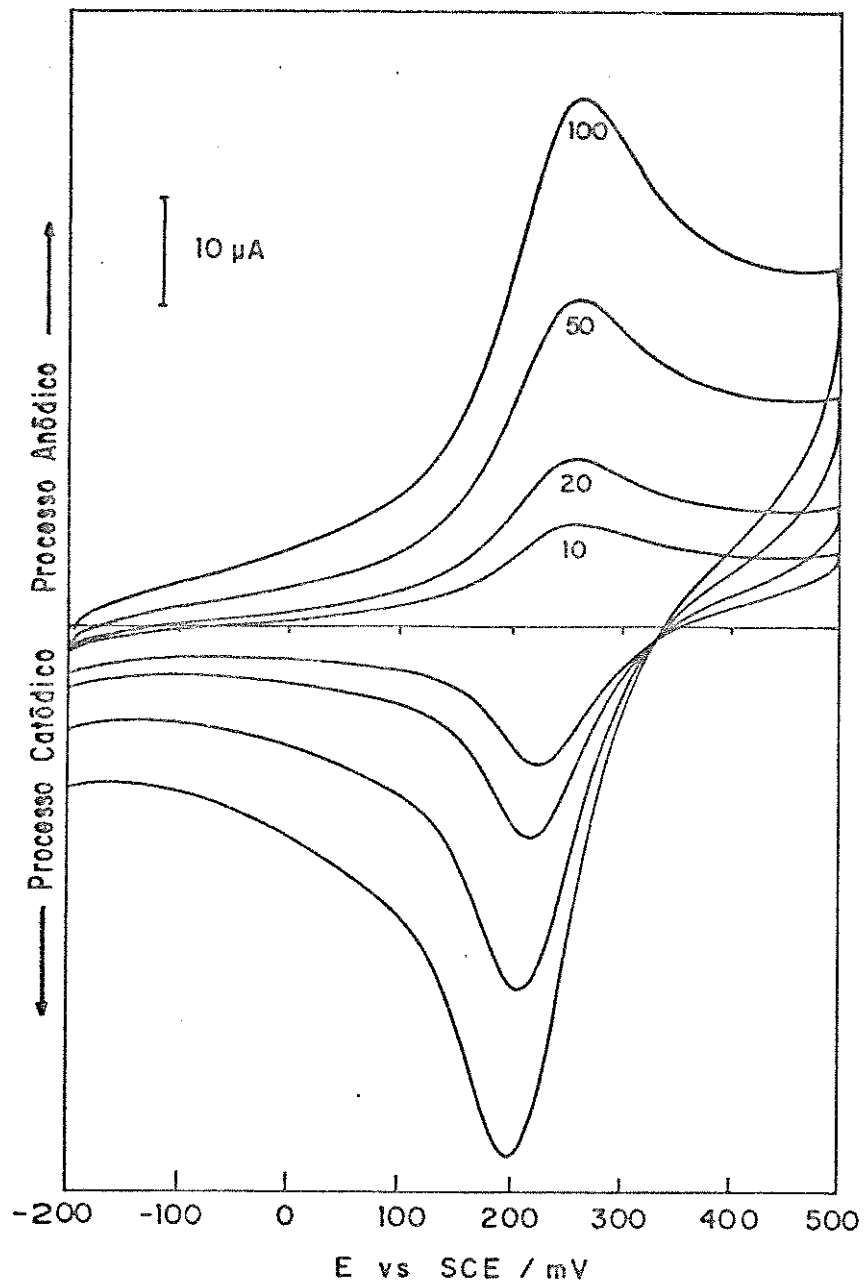


Fig. 24 Ciclovoltamogramas do  $\Xi\text{Sn}^+[\text{NC-Fe}(\text{CN})_5]^{-3/-4}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M a diferentes velocidades de varredura: 10, 20, 50 e 100 mV/seg.

Na figura 25A, são apresentados os ciclovoltagemogramas em solução 1,0M de  $\text{KNO}_3$  do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  e na tabela 6 aparecem os principais parâmetros eletroquímicos deste sistema a várias velocidades de varredura. Para este mesmo sistema, estes parâmetros obtidos de vários ciclovoltagemogramas em solução 1,0M de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  são também mostrados na tabela 7 e na figura 26A respectivamente.

Os potenciais formais redox,  $E^\circ = 0,69\text{V}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M e  $E^\circ = 0,76\text{V}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ , são muito similares daqueles observados para os filmes do hexacianoferrato de cobre(II) depositados eletroquimicamente na superfície de substratos condutores(60-62,108,109).

O complexo  $\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  é fortemente aderido na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$  desde que, não foi observada lixiviação alguma depois de 100 ciclos redox, em qualquer velocidade de varredura.

Nas figuras 25B e 26B pode-se observar que a corrente de pico anódico( $I_p^a$ ), gerada em função do aumento da velocidade de varredura na presença de  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , mantém uma relação linear até  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Esta linearidade indica que a espécie  $\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  está adsorvida na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$  e que o processo redox acontece na interface formada pelo  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  com a solução do eletrólito. Nesta faixa linear de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  até  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  a velocidade de transporte de massa deve ser maior que a velocidade de transferência

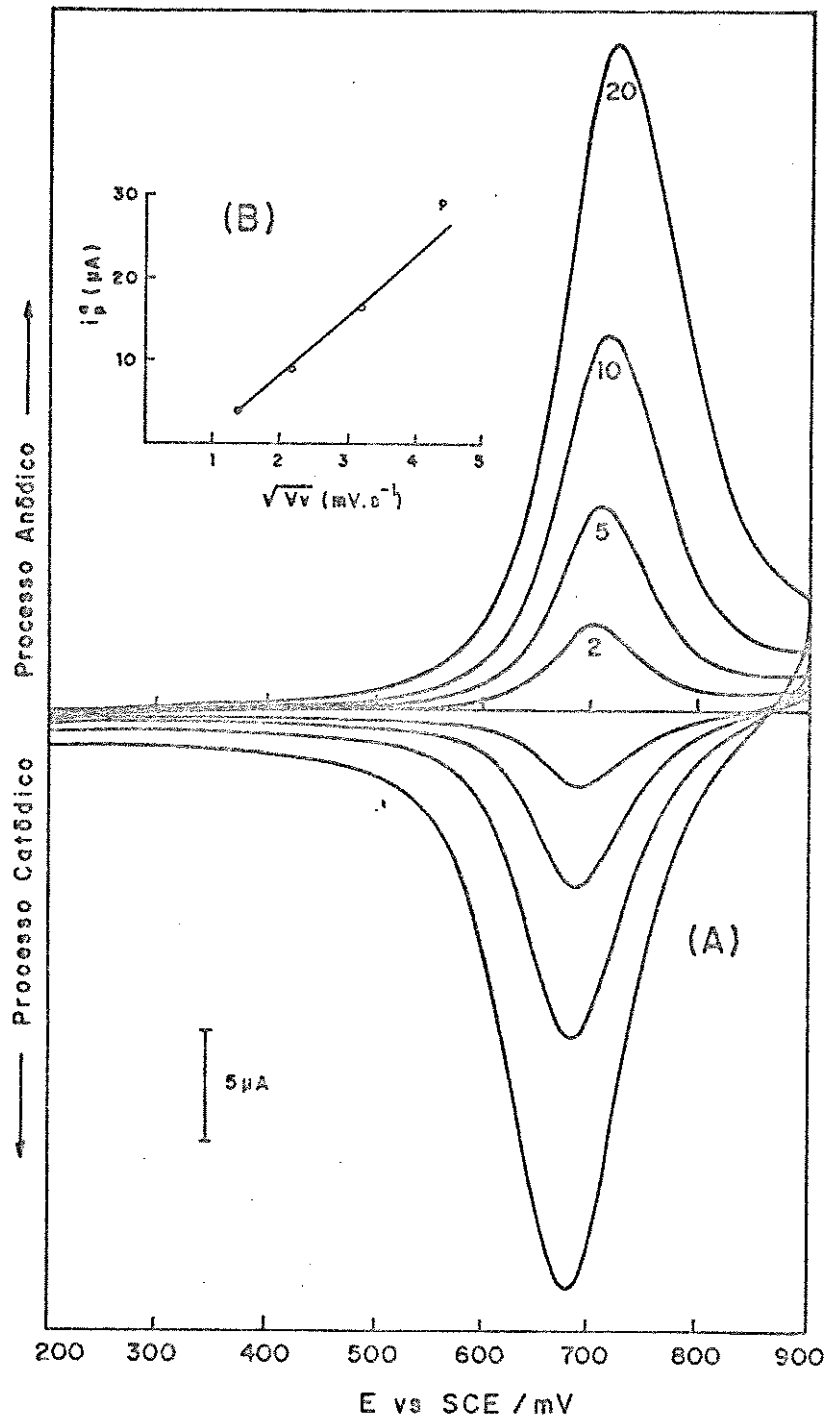


Fig. 25 (A) Ciclovoltamogramas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/2}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M.  
 Velocidades de Varredura ( $\text{mV s}^{-1}$ ): 2, 5, 10 e 20

(B)  $i_p^a$  versus  $\sqrt{V_v}$



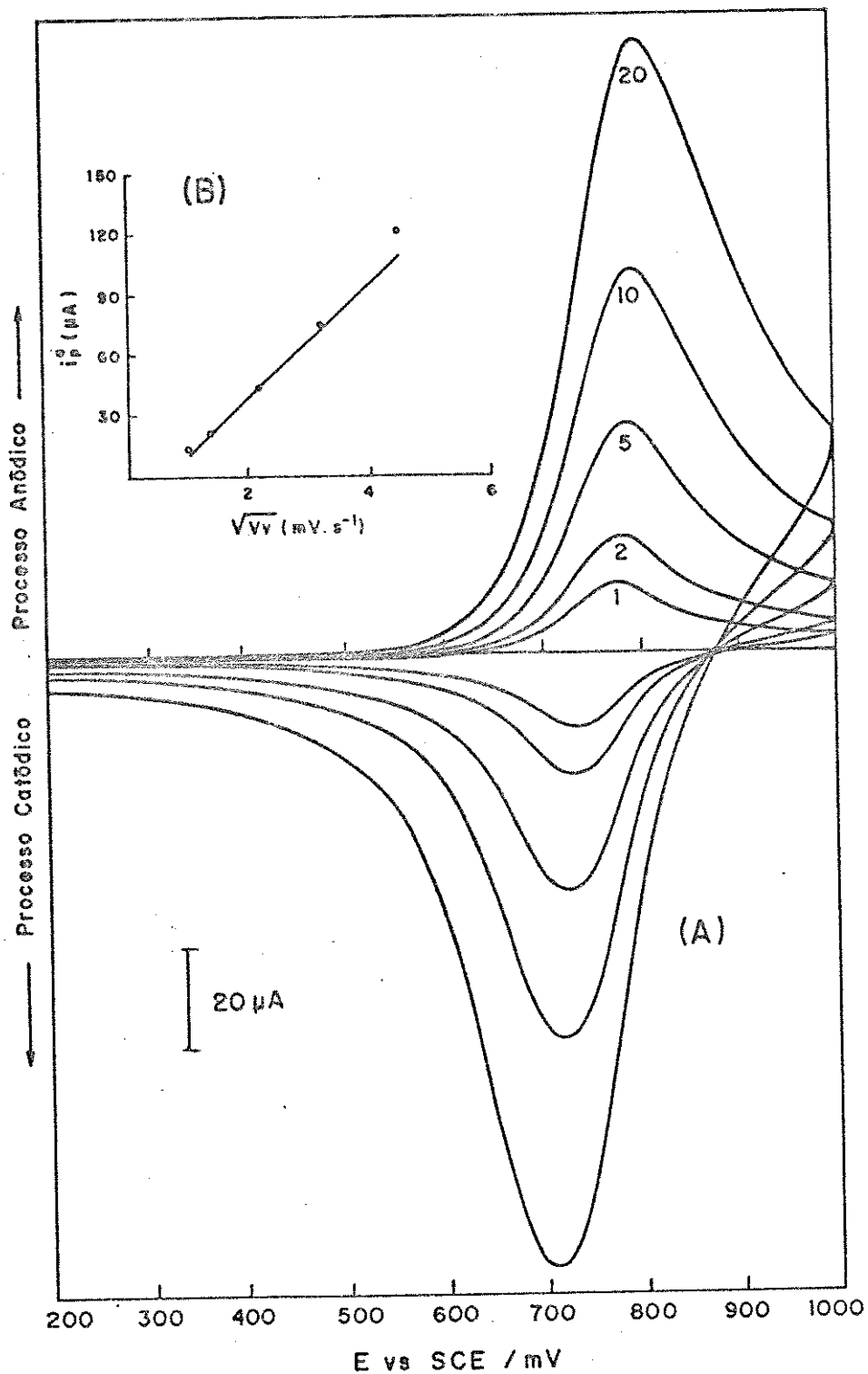


Fig. 26 (A) Ciclovoltagem do  $\Xi\text{Sn}^+\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M  
 Velocidades de Varredura ( $\text{mVs}^{-1}$ ): 1, 2, 5, 10 e 20

(B)  $i_p^0$  versus  $\sqrt{Vv}$

Velocidade de Varredura (mV.s <sup>-1</sup> )	i <sub>p</sub> <sup>a</sup> (μA)	i <sub>p</sub> <sup>c</sup> (μA)	$\frac{i_p^c}{i_p^a}$	E <sub>p</sub> <sup>a</sup> (mV)	E <sub>p</sub> <sup>c</sup> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	E' (mV)
2	3,75	2,92	0,77	705	690	15	697
5	8,75	6,37	0,73	710	685	25	697
10	16,25	12,30	0,76	717	685	32	701
20	29,50	22,2	0,75	722	677	45	700

Tabela 6 Parâmetros Eletroquímicos do  $\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Cu} [ \text{Fe}^{\text{IV/III}}(\text{CN})_6 ] \}^{-1/2}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M

Faixa de Potencial: +0,20 — +0,90V

Faixa de Corrente : 500 μA

Velocidade de Varredura (mV.s <sup>-1</sup> )	i <sub>p</sub> <sup>o</sup> (μA)	i <sub>p</sub> <sup>c</sup> (μA)	$\frac{i_p^c}{i_p^o}$	E <sub>p</sub> <sup>o</sup> (mV)	E <sub>p</sub> <sup>c</sup> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	E° (mV)
1	13,0	9,29	0,71	780	740	40	760
2	21,0	17,4	0,83	780	732	47	756
5	44,5	37,2	0,84	790	725	65	757
10	75,0	60,3	0,80	795	720	75	757
20	122	96,8	0,79	800	710	90	755

Tabela 7 Parâmetros Eletroquímicos do  $\equiv \text{Sn}^{\text{II}} \cdot \{ \text{Cu} [\text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/2}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M

Faixa de Potencial: +0,20 — +1,0V

Faixa de Corrente: 500 μA

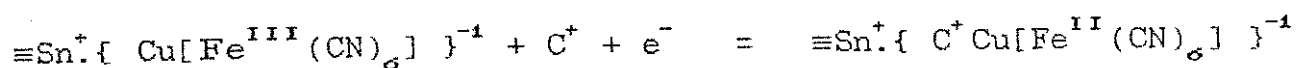
eletrônica do cátion ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ), entrando (redução) e saindo (oxidação) do retículo para manter a interface sólido-solução eletricamente neutra durante o processo redox.

Por outro lado, nas tabelas 6 e 7 observa-se, que o potencial de pico anódico ( $E_p^a$ ) aumenta e o potencial de pico catódico ( $E_p^c$ ) diminui, aumentando assim o  $\Delta E_p$  a medida que aumenta a velocidade de varredura. É possível, que esta tendência deva-se ao fato do cátion ( $K^+$ ,  $NH_4^+$ ) da espécie eletrólito não ter difusão suficientemente rápida, para não afetar o processo de transferência eletrônica gerando uma resistência ao processo redox. Este fato, além da resistência do material por não ser totalmente condutor, apesar da grande quantidade de grafite usada na construção do eletrodo, contribuem para o aumento do  $\Delta E_p$  quando a velocidade de varredura é aumentada.

O fato da razão  $I_p^c/I_p^a$  ser menor do que 1 ( $I_p^c/I_p^a = 1$  num sistema ideal)(104), pode ser devido as propriedades semicondutoras do óxido de estanho interferindo no processo de transferência eletrônica(77,78), e também pela dificuldade de entrada do cátion da espécie eletrólito ser maior que a de saída, levando assim a uma corrente de pico anódico maior que a da catódico, isto é,  $I_p^c/I_p^a = 0,76$  em  $K^+$  e  $0,80$  em  $NH_4^+$ .

#### 4.2.8.3.- Efeito do Eletrólito.

Na figura 27 é mostrado o efeito dos eletrólitos  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  sobre a resposta corrente-potencial do sistema  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ . O processo redox na interface sólido-solução pode ser representado pela equação:



onde,  $\text{C}^+ = \text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ . Este processo depende da facilidade com que o cation  $\text{C}^+$  entra e sai do filme durante a oxidação e redução. L.M.Siperko e T.Kuwana, D.Engel e E.W.Grabner tem proposto este mesmo mecanismo para representar o processo redox em eletrodos modificados com hexacianoferratos de cobre(II) (60-62,108).

Os ciclovoltagramas em  $\text{K}^+$  com  $E^\circ = 0,69\text{V}$  e em  $\text{NH}_4^+$  com  $E^\circ = 0,76\text{V}$ , apresentam um par de ondas bem definidas usando amostras do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  recém preparadas e envelhecidas (depois de dois anos de preparação). Estes valores são maiores do que o  $E^\circ = 0,22\text{V}$  do  $\equiv\text{Sn}^+ [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ , devido à presença do retículo de estrutura cúbica (confirmada pelos espectros Mössbauer) formada pelo  $\{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ . A formação deste composto com o cobre faz com que a densidade eletrônica sobre o átomo de ferro diminua, estabilizando o complexo no estado reduzido, necessitando assim

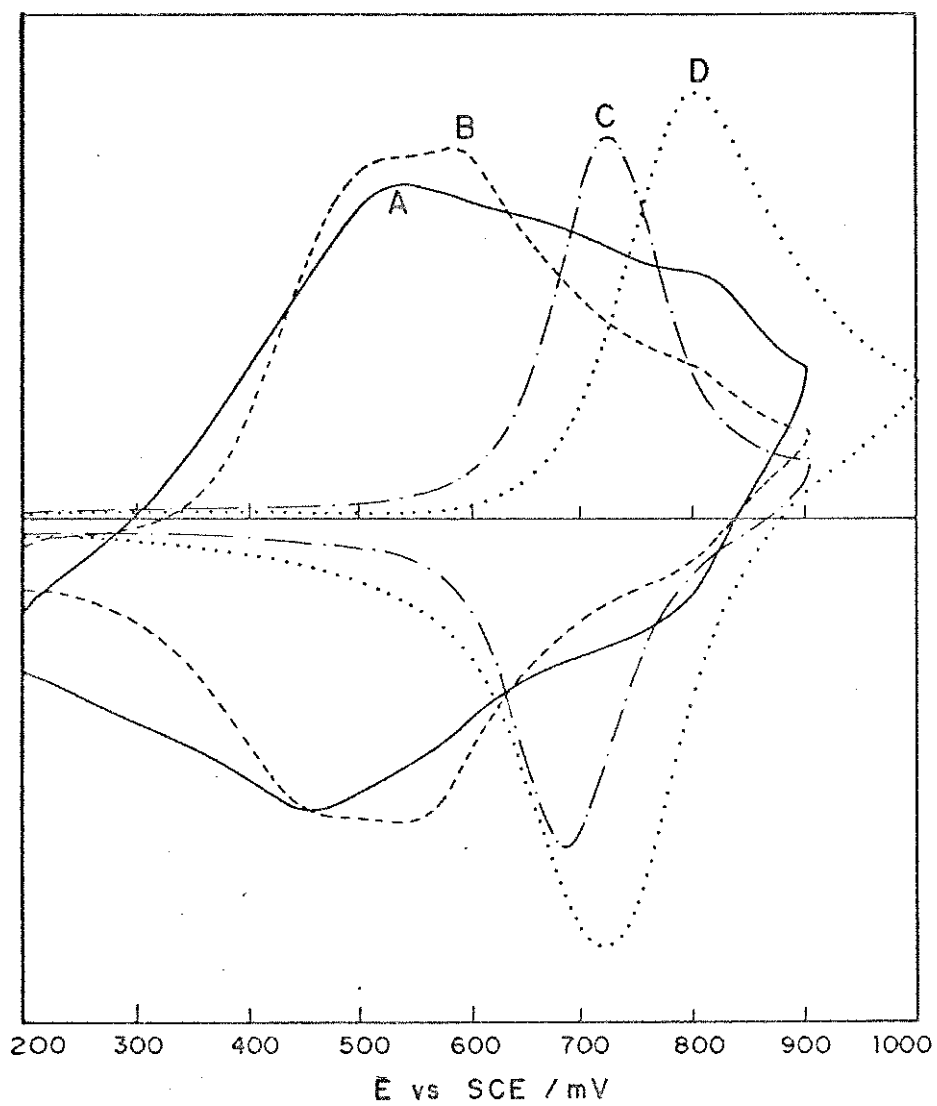


Fig. 27 Ciclovoltagemogramas do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/2}$  em solução 1,0M de:

A)  $\text{LiNO}_3$  B)  $\text{NaNO}_3$  C)  $\text{KNO}_3$  D)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

Velocidade de varredura:  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

uma maior energia para oxidar o composto. No entanto, a resposta do  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  é indefinida, indicando que estes eletrólitos bloqueiam o processo de transferência de elétrons na interface sólido-solução durante a oxidação e redução do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ . Estas respostas mostram que o  $E^\circ$  da espécie eletroativa é extremamente sensível à natureza do eletrólito, que cada um deles interage de diferente maneira com a interface eletrodo-solução e que o  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  é altamente seletivo para  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ .

#### 4.2.8.4.- Efeito da Variação da Concentração do Eletrólito.

O efeito da variação da concentração do eletrólito sobre a resposta voltamétrica é mostrado na figura 28.

Este gráfico mostra que ao variar o logaritmo da concentração do eletrólito em função da variação do potencial redox,  $p[\text{C}^+] / E^\circ$  ( $p = -\log$ ), o sistema  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  apresentou um comportamento quase-nernstiano em  $\text{K}^+$  com  $p[\text{C}^+] / E^\circ = 44\text{mV}$  e nernstiano em  $\text{NH}_4^+$  com  $p[\text{C}^+] / E^\circ = 59\text{mV}$ . Sendo de 59mV a variação do potencial para cada década de concentração, para um comportamento nernstiano.

É provável que estes desvios se devam às variações do coeficiente de atividade do eletrólito durante o aumento da concentração do mesmo (110). Na literatura são reportados valores similares a estes, para filmes de hexacianoferratos de cobre(II)

depositados na superfície de substratos condutores(108,109).

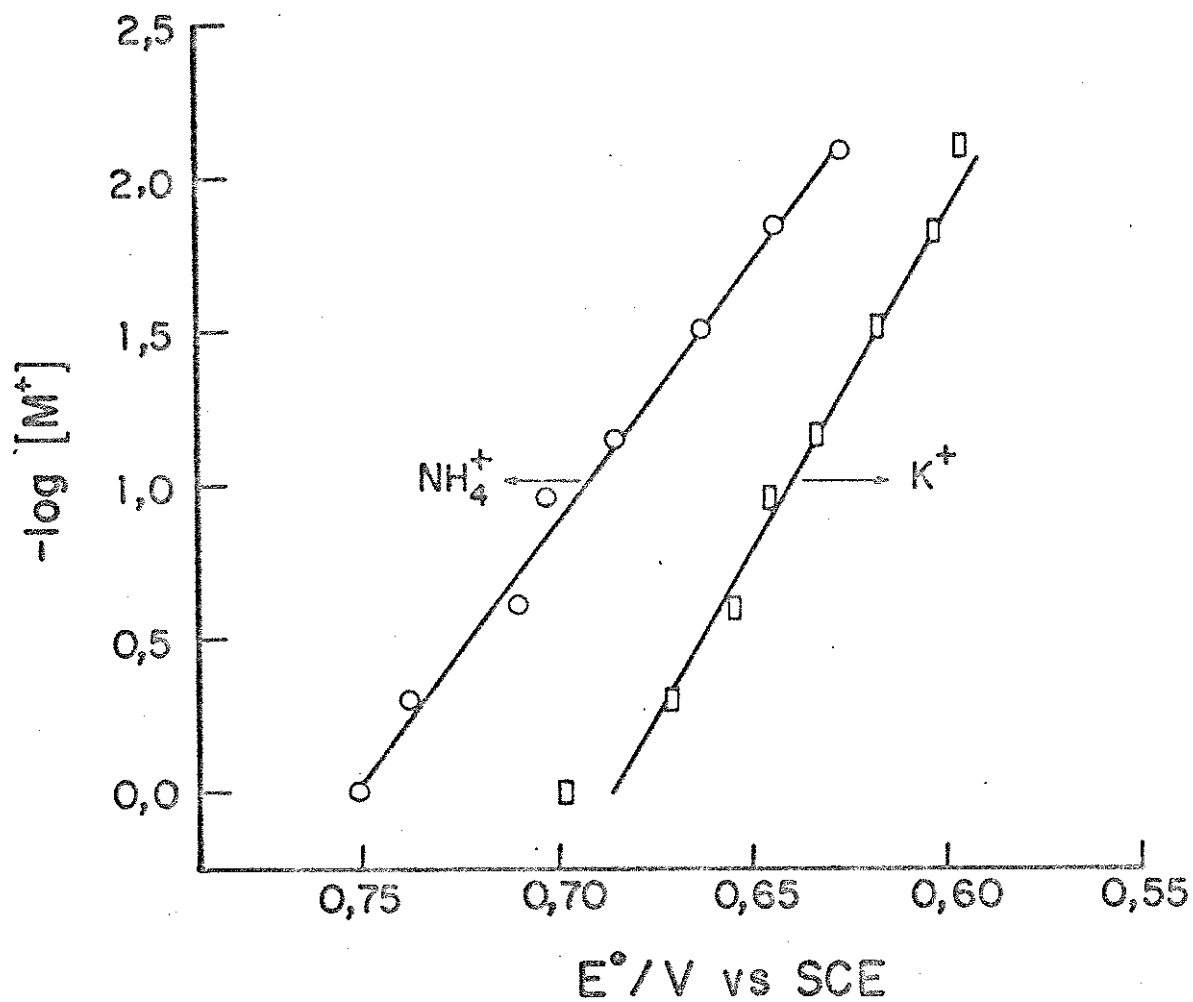


Fig.28 Gráfico da concentração do  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  versus Potencial formal redox do  $\text{Sn}^+ \{ \text{Cu} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$



#### 4.2.8.5.- Sistema $\equiv\text{Sn}^+\{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ .

O estudo eletroquímico da espécie eletroativa  $\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/-2}$  imobilizado sobre  $\equiv\text{SnOH}$  apresentou também propriedades eletroquímicas similares daquelas apresentadas pelos complexos de valência mista,  $\text{Ni}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  e  $\text{Ni}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot \text{xH}_2\text{O}$ , depositados em grafite e eletrodos de níquel(66-68,82).

##### 4.2.8.5.a.- Condicionamento e Envelhecimento do $\equiv\text{Sn}^+\{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ .

As variações observadas no  $E^\circ$  e na intensidade e posição das bandas no infravermelho, já discutidas, indicam que a espécie  $\{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  adsorvida em  $\equiv\text{SnOH}$  sofreu mudanças estruturais depois de transcorrido um ano de preparação. Estas variações no  $E^\circ$  são mostradas pelos ciclovoltagemogramas obtidos em solução 1,0M de  $\text{NaNO}_3$  (fig.29),  $\text{KNO}_3$  (fig.30) e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (fig.31).

Na fig.29A, observa-se que o potencial formal redox do  $\equiv\text{Sn}^+\{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  recém preparado é de 0,22V. Este potencial é o mesmo do  $\equiv\text{Sn}^+\{ [\text{Fe}(\text{CN})_6] \}^{-3/-4}$  obtido em  $\text{NaNO}_3$  1,0M. (fig 22). Este resultado leva crer, que em ambos os casos, o  $\text{Na}^+$  interage da mesma maneira na interface sólido-solução. É possível, que o  $E^\circ=0,22\text{V}$  do

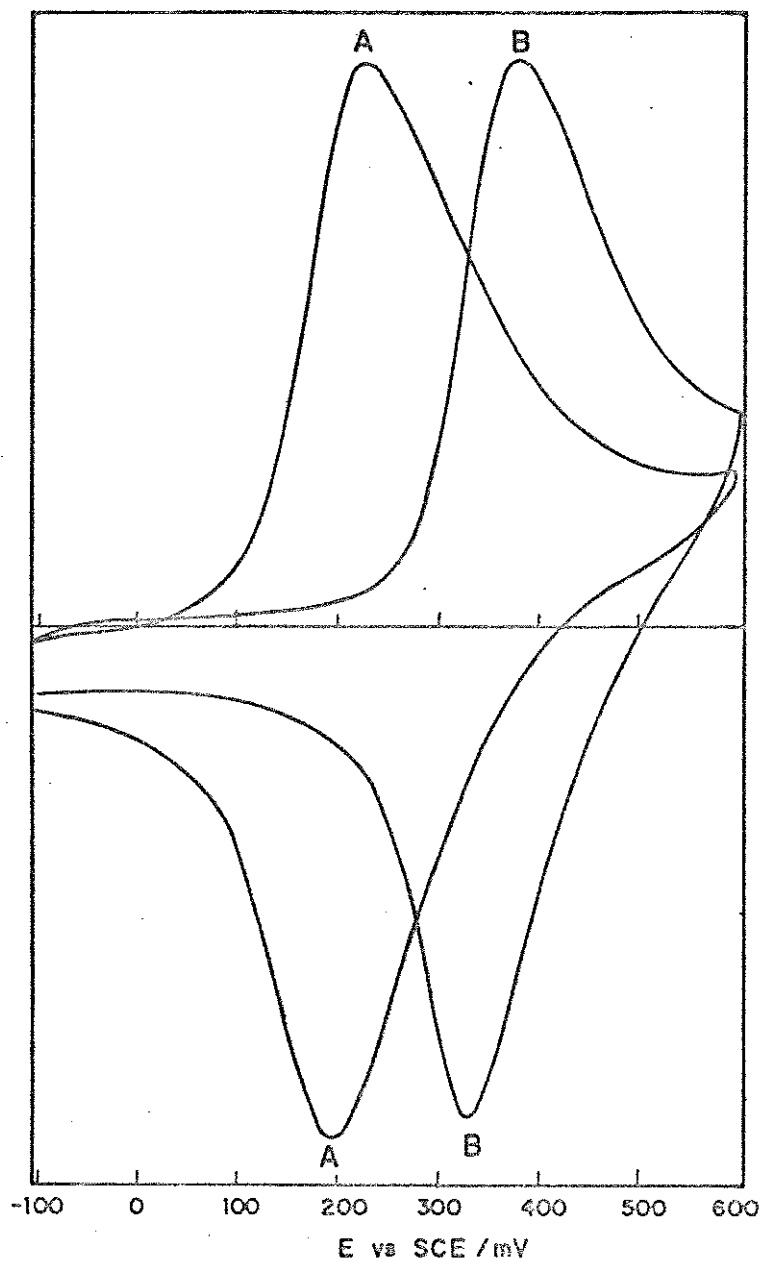


Fig.29 Ciclovoltamogramas do  $\Xi\text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [\text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6] \}^{-1/2}$   
em  $\text{NaNO}_3$  1,0M.

\* (A) 5 minutos de contato

\*\* (B) 1 semana de contato

\* Amostra recém preparada

\*\* Amostra envelhecida

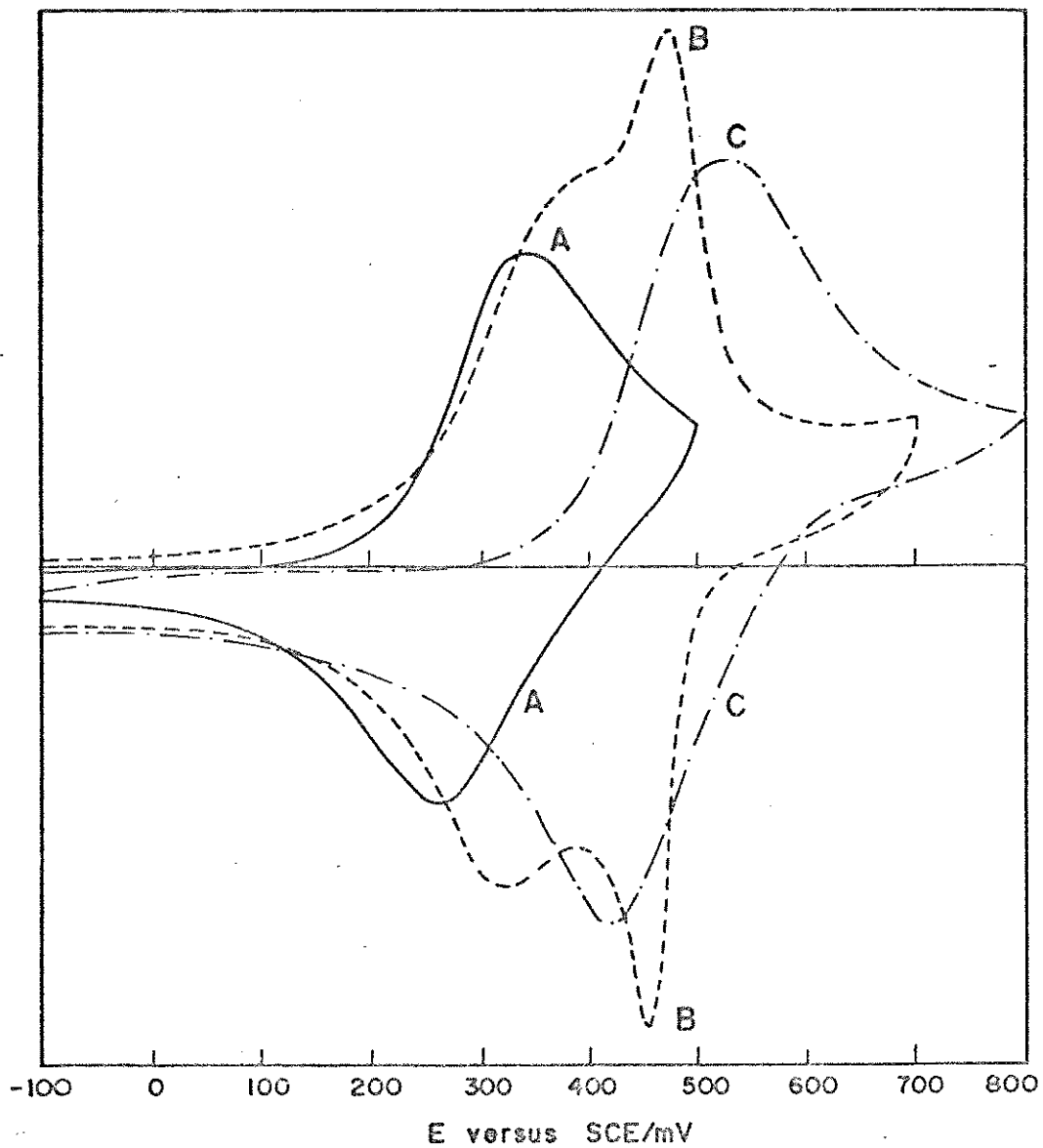


Fig.30 Ciclovoltagemogramas do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M

\*A) 5 minutos de contato

\*\*B) 24 horas de contato

\*\*C) Depois de 72 horas de contato

\* Amostra recém preparada

\*\* Amostra envelhecida

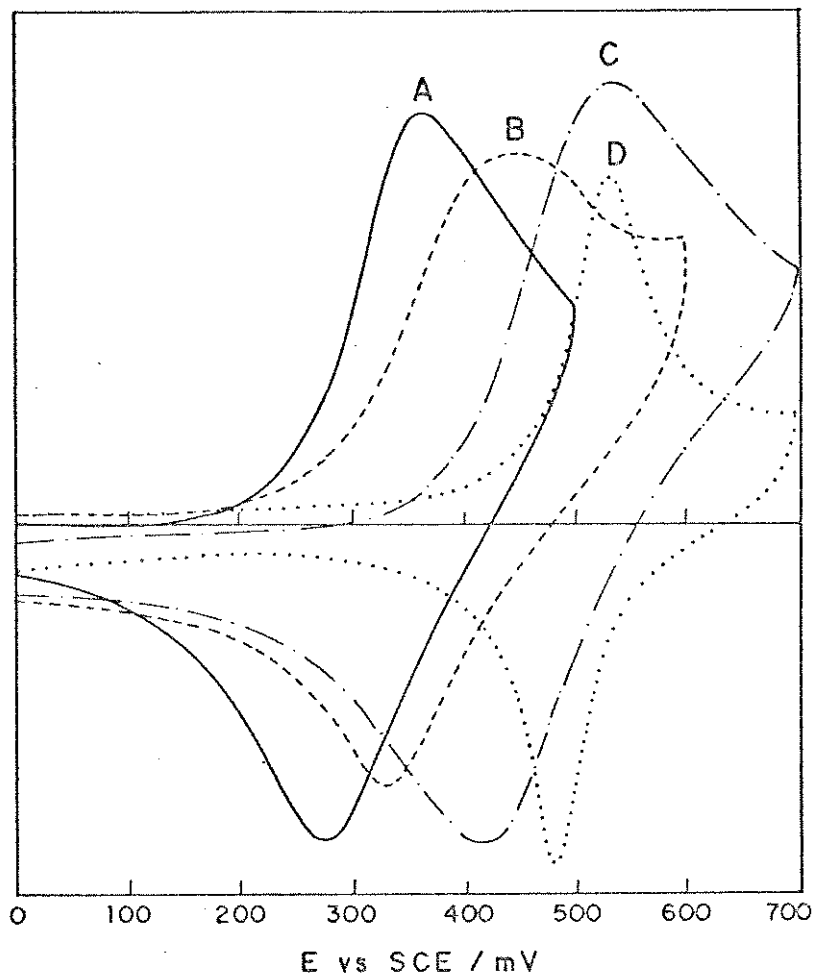


Fig. 31 Ciclovoltagemogramas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/2}\}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0 M

\*A) 5 minutos de contato \*\*B) 24 horas de contato  
 \*\*C) 10 dias de contato \*\*D) Depois de 1 mes de contato

\* Amostra recém preparada

\*\* Amostras envelhecidas

$\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  seja o produto da interação do  $\text{Na}^+$  com regiões ou ilhas formadas só pelo  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  adsorvido diretamente na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ . Este mesmo material (fig 29B) já envelhecido e condicionado isto é, deixado em contato durante uma semana com uma solução de  $\text{NaNO}_3$  1,0M apresentou um  $E^0 = 0,35\text{V}$ .

Na presença de  $\text{K}^+$  (fig.30A) o potencial formal redox é de 0,30V. Condicionando este eletrodo durante 24 horas, um segundo ciclo voltamograma é observado (fig.30B). Depois de 72 horas de contato, este ciclo voltamograma se converte totalmente num terceiro com  $E^0 = 0,47\text{V}$  (fig.30C).

Em  $\text{NH}_4^+$  (fig 31) são mostrados os quatro potenciais redox do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ . Na fig.31A, o material recém preparado apresenta um  $E^0 = 0,32\text{V}$ . Já envelhecido e condicionado este mesmo material apresentou os valores de  $E^0 = 0,37\text{V}$  após um dia de contato (fig.31B), 0,47V após 10 dias de contato (fig 31C) e 0,51V depois de um mês de contato (fig 31D).

O provável argumento que explica este comportamento é o envelhecimento do  $\{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  depois de adsorvido na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ . Presumivelmente, no início, o filme formado pelo complexo é amorfo e, posteriormente ao longo do tempo, os agregados ou ilhas moleculares do  $\{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  dispersos em diferentes regiões do  $\equiv\text{SnOH}$  formam cristalitos que se rearranjam formando os respectivos pares iônicos com os eletrólitos suportes usados. Bocarsly tem dado a mesma explicação para as mudanças observadas nos

ciclovoltamogramas de filmes finos de hexacianoferratos de níquel(II), eletroquimicamente depositados na superfície de eletrodos metálicos(69,71).

4.2.8.5.b.- Sistema  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  depois do Envelhecimento.

A forma estável do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  é mostrada pelos ciclovoltamogramas registrados a várias velocidades de varredura em solução 1,0M de  $\text{KNO}_3$  (fig 32A),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (fig 33A) e de  $\text{NaNO}_3$  (fig 34A).

Os principais parâmetros eletroquímicos do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  determinados destes ciclovoltamogramas em  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Na}^+$  são apresentados nas tabelas 8, 9 e 10, respectivamente.

Também para este sistema, observa-se que a corrente de pico anódico aumenta proporcionalmente com o aumento da velocidade de varredura na presença dos eletrólitos  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Na}^+$  (fig 32B, 33B e 34B).

Esta relação linear na faixa de  $1\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  até  $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , significa que na medida que aumenta a rapidez do processo redox, a velocidade com que o cátion entra e sai do retículo (velocidade de transporte de massa) deve ser maior, à velocidade de transferência de carga do cátion na interface sólido-solução, que seguramente permanece eletricamente neutra durante o processo

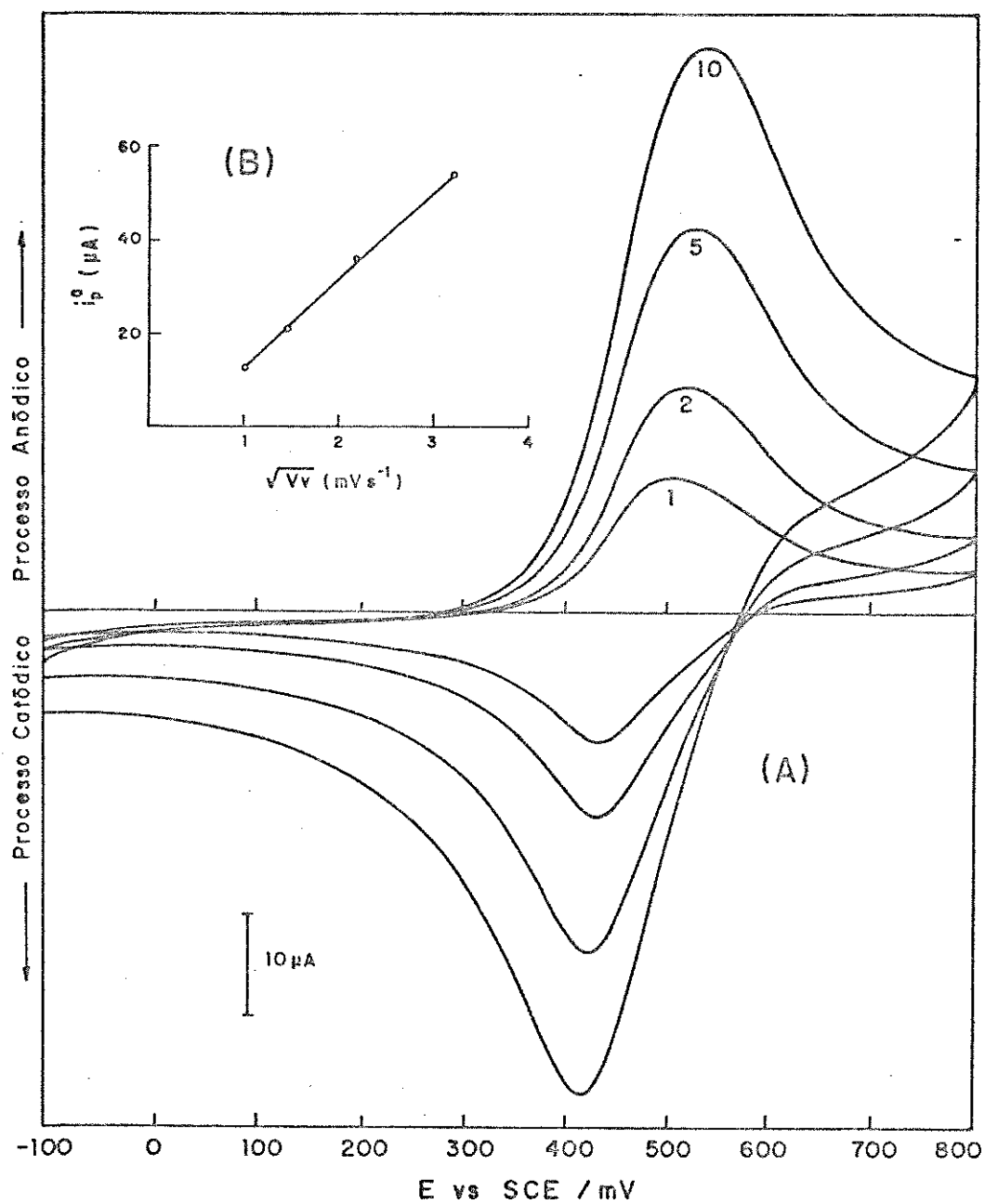


Fig. 32 (A) Ciclovoltamogramas do  $\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{-1/2}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M. Velocidades de Varredura ( $\text{mVs}^{-1}$ ): 1, 2, 5 e 10

(B)  $i_p^o$  versus  $\sqrt{Vv}$

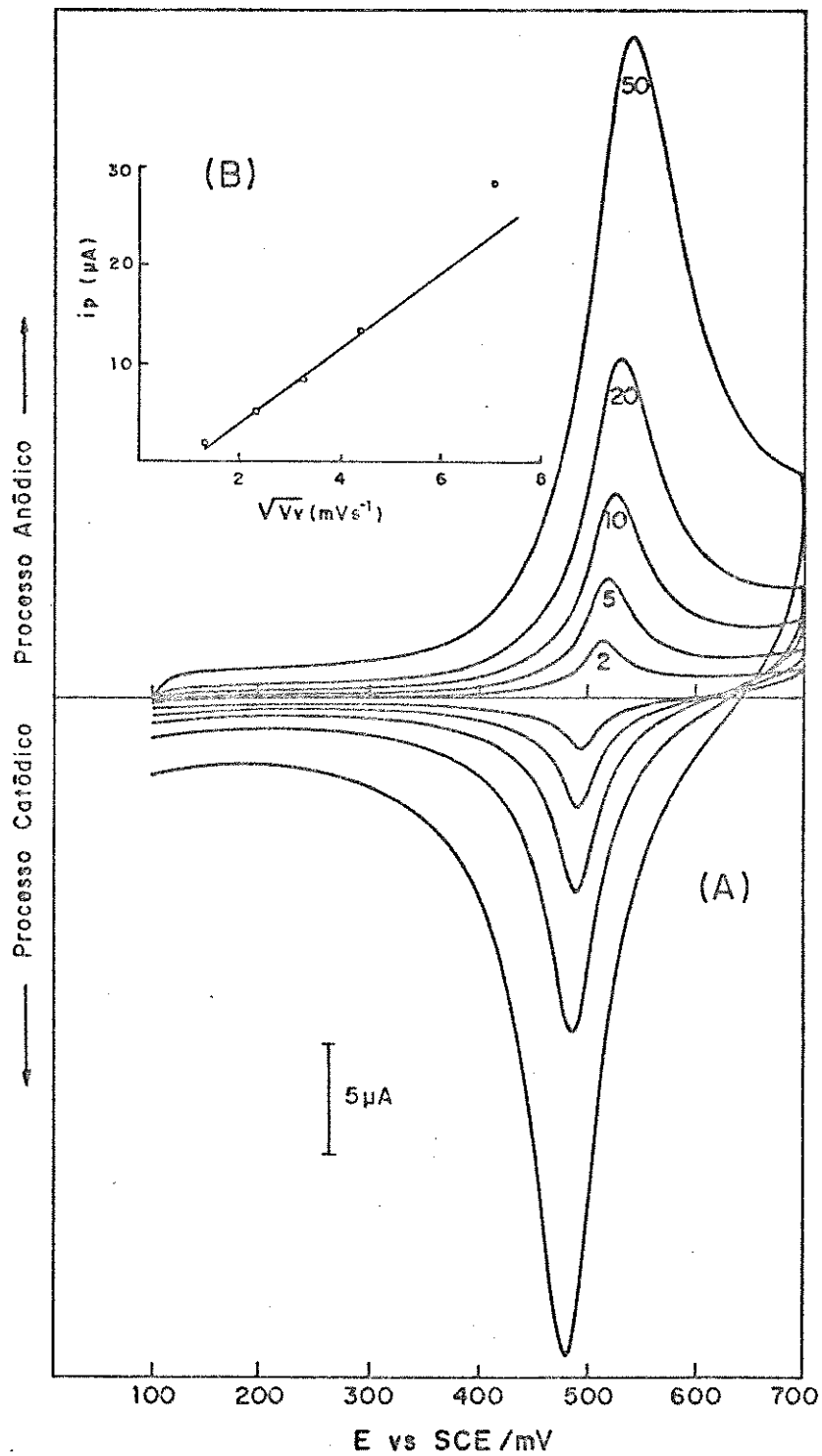


Fig. 33 (A) Ciclovoltagem do  $\text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/2}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M.  
 Velocidades de Varredura ( $\text{mVs}^{-1}$ ): 2,5,10,20 e 50

(B)  $i_p$  versus  $\sqrt{Vv}$



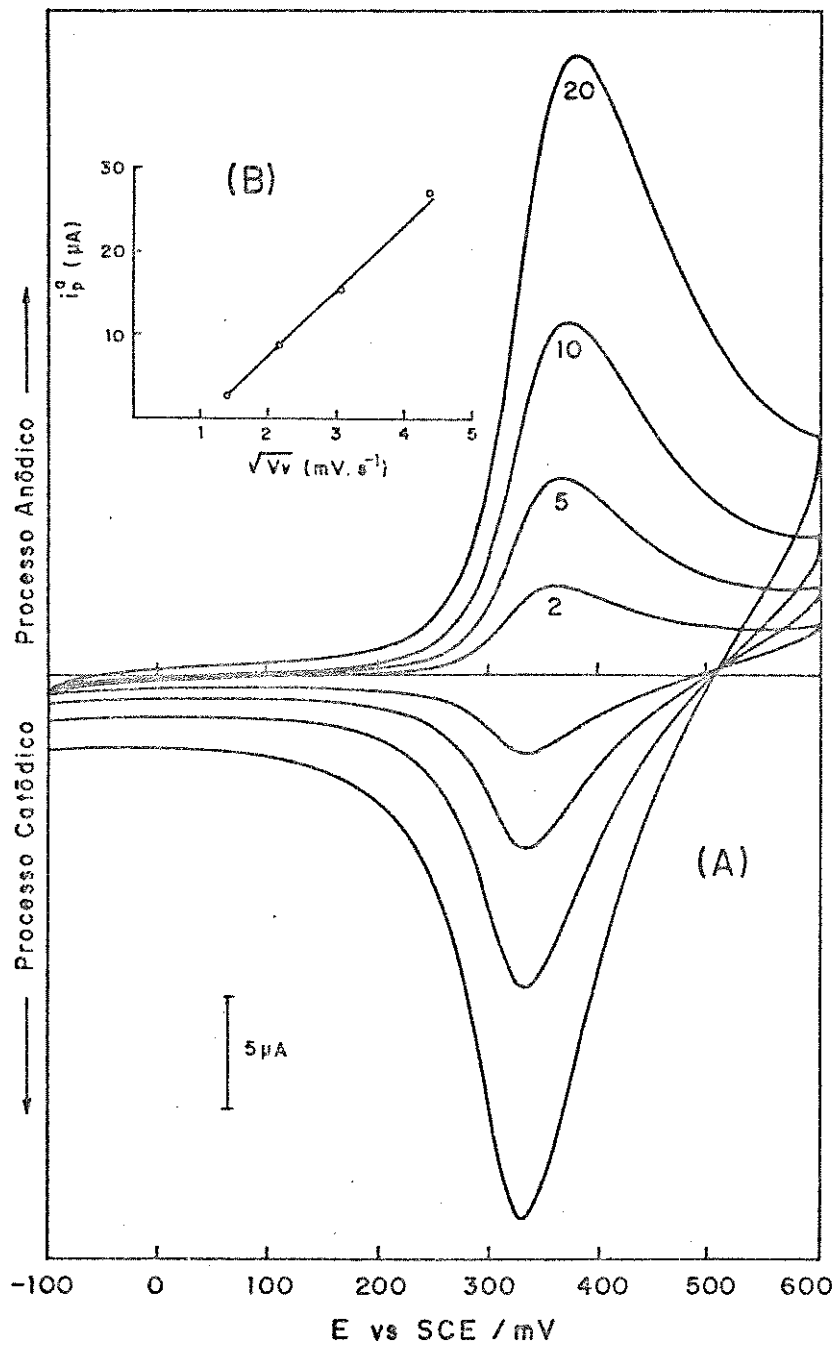


Fig. 34 (A) Ciclovoltamogramas do  $\equiv\text{Sn}^+\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  em  $\text{NaNO}_3$  1,0 M.  
 Velocidades de Varredura ( $\text{mVs}^{-1}$ ): 2,5,10 e 20

(B)  $i_p^a$  versus  $\sqrt{V_v}$

redox. Nestas tabelas pode ser observado que o potencial de pico anódico ( $E_p^a$ ), catódico ( $E_p^c$ ) e o  $\Delta E_p$  apresentam a mesma tendência do caso do sistema  $\equiv Sn^+ \{ Cu[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$  em função do aumento da velocidade de varredura. Esta tendência é explicada pelo mesmo argumento usado no caso do  $\equiv Sn^+ \{ Cu[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$ . As razões  $I_p^c/I_p^a$  menores do que um para os tres eletrólitos, obedecem a seguinte sequência :  $NH_4^+(0,80) > K^+(0,70) > Na^+(0,66)$ . Isto significa, que o  $NH_4^+$  e o  $K^+$  tem maior interação com a superfície do  $\equiv Sn^+ \{ Ni[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$ . A explicação do porque destes valores da razão de corrente  $I_p^c/I_p^a$ , é a mesma que foi empregada no caso do sistema  $\equiv Sn^+ \{ Cu[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$ .

#### 4.2.8.5.c.- Efeito do eletrólito

No caso do  $Li^+$ , o ciclo voltamograma do  $\equiv Sn^+ \{ Ni[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$  é indefinido (Fig.35A), indicando que a resposta não está relacionada com o envelhecimento do material mas sim, com o maior tamanho do lítio que bloqueia a transferência do elétron durante o processo redox do  $\equiv Sn^+ \{ Ni[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$ . Para os íons  $Na^+$ (Fig.35B),  $K^+$ (Fig.35C) e  $NH_4^+$ (Fig.35D) o deslocamento observado no  $E^0$ , indica que cada cátion tem diferente acessibilidade para o retículo do  $\equiv Sn^+ \{ Ni[Fe^{II/III}(CN)_6] \}^{-1/-2}$ . Esta observação é consistente com o resultado obtido com o  $\equiv Sn^+ [Fe(CN)_6]^{-3/-4}$  no qual, o  $E^0 = 0,22V$  permaneceu invariável na presença de diferentes cátions. O

Velocidade de Varredura (mV.s <sup>-1</sup> )	i <sub>p</sub> <sup>a</sup> (μA)	i <sub>p</sub> <sup>c</sup> (μA)	$\frac{i_p^c}{i_p^a}$	E <sub>p</sub> <sup>d</sup> (mV)	E <sub>p</sub> <sup>c</sup> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	E° (mV)
1	12,5	9,8	0,78	505	435	70	470
2	21,0	15,4	0,73	520	435	85	477
5	36,0	25,2	0,70	530	425	105	477
10	54,0	35,7	0,70	537	420	117	478

Tabela 8 Parâmetros Eletroquímicos do  $\text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [\text{Fe}^{\text{IV/III}} (\text{CN})_6] \}^{-1/2}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0 M

Faixa de Potencial: -0,10 — + 0,80V

Faixa de Corrente: 1 mA

Velocidade de Varredura (mV.s <sup>-1</sup> )	i <sub>p</sub> <sup>a</sup> (μA)	i <sub>p</sub> <sup>c</sup> (μA)	$\frac{i_p^c}{i_p^a}$	E <sub>p</sub> <sup>a</sup> (mV)	E <sub>p</sub> <sup>c</sup> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	E° (mV)
2	2,25	1,57	0,70	512	495	17	504
5	5,00	3,73	0,74	520	490	30	505
10	8,75	6,71	0,76	525	487	37	506
20	14,5	11,5	0,79	530	485	45	507
50	28,5	22,9	0,80	542	480	62	511

Tabela 9 Parâmetros Electroquímicos do  $\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [\text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6] \}^{-1/2}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M

Faixa de Potencial: +0,10 — +0,70V

Faixa de Corrente: 500 μA

Velocidade de Varredura (mV.s <sup>-1</sup> )	i <sub>p</sub> <sup>a</sup> (μA)	i <sub>p</sub> <sup>c</sup> (μA)	$\frac{i_p^c}{i_p^a}$	E <sub>p</sub> <sup>a</sup> (mV)	E <sub>p</sub> <sup>c</sup> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	E° (mV)
2	3,62	2,35	0,65	360	335	25	347
5	8,25	5,50	0,66	370	335	35	352
10	15,2	10,5	0,69	375	335	40	355
20	27,0	18,6	0,68	385	330	55	357

Tabela 10 Parâmetros Eletroquímicos do  $\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Ni} [ \text{Fe}^{\text{IV}}(\text{CN})_6 ] \}^{-1/2}$  em  $\text{NaNO}_3$  1,0M

Faixa de Potencial: - 0,10 — + 0,60V

Faixa de Corrente: 500 μA

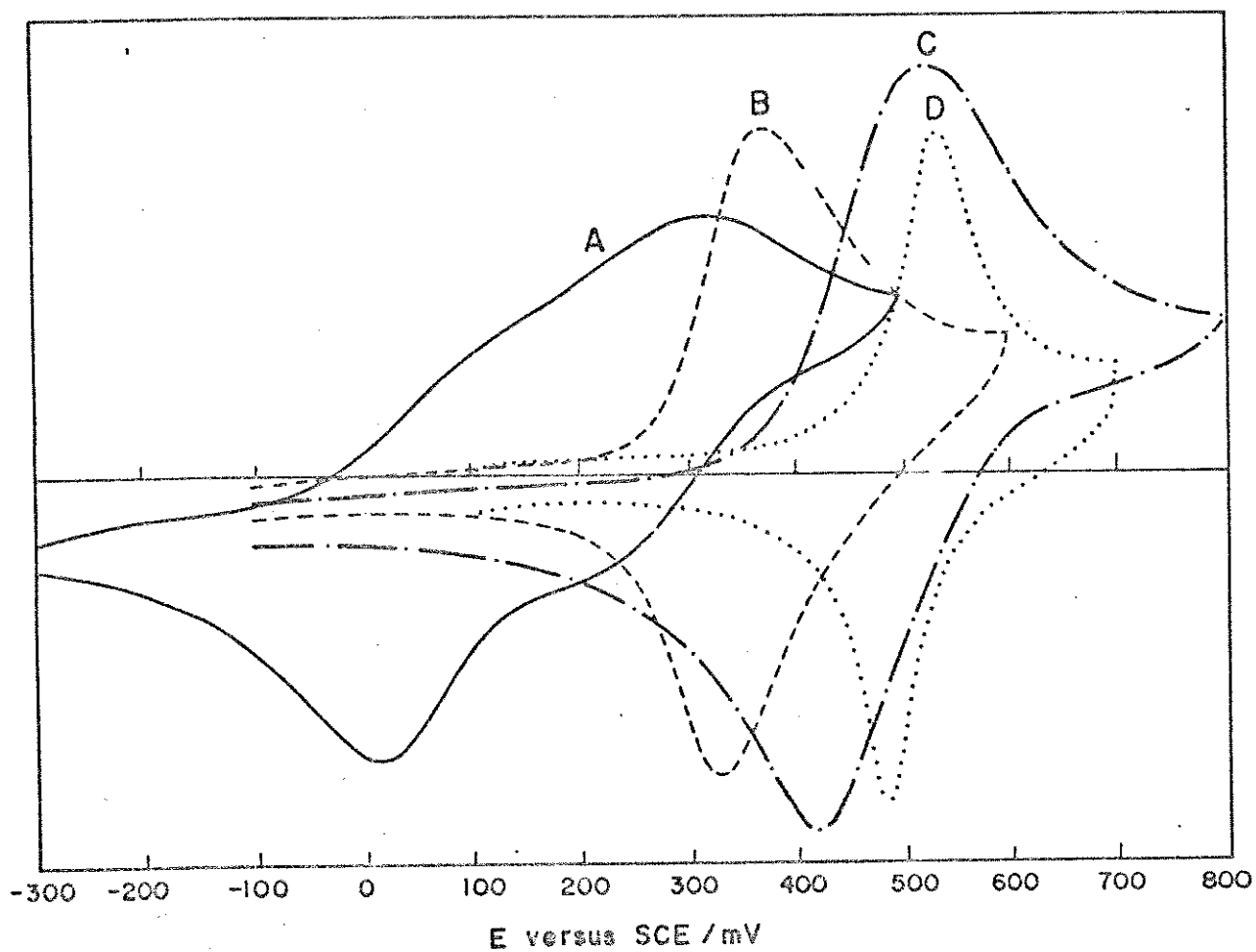
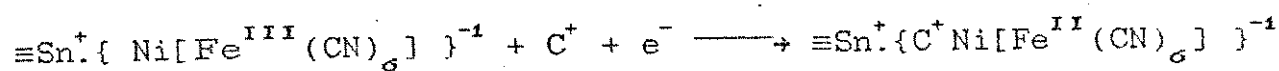


Fig. 35 Ciclovoltagemogramas do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/-2} \}$  em solução 1,0M de  
 A) LiNO<sub>3</sub>    B) NaNO<sub>3</sub>    C) KNO<sub>3</sub>    D) NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

provável mecanismo proposto para o processo redox deste sistema é representado pela equação:



durante o qual, tem lugar a formação de pares iônicos com diferentes constantes de estabilidade na interface sólido-solução(111-116). Este mesmo mecanismo é proposto por Bocarsly e colaboradores (67) para descrever o comportamento eletroquímico de eletrodos modificados com hexacianoferratos de níquel (II).

#### 4.2.8.5.d. Efeito da variação da concentração do eletrólito

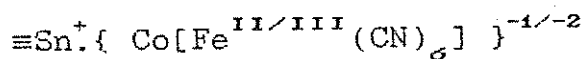
O efeito da concentração do eletrólito sobre a resposta ciclovoltagemétrica é mostrado na Figura 36, onde pode-se observar a variação do logaritmo da concentração do eletrólito ( $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Na}^+$ ) em função da variação do potencial redox,  $p[\text{C}^+]/E^\circ$  ( $p = -\log$ ), o filme  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  apresentou um comportamento quase-nernstiano. Isto é, os valores encontrados de  $p[\text{C}^+]/E^\circ$  (em mV) para  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Na}^+$ , são 42, 45, 48 respectivamente, menores que o valor ideal  $59\text{mV}/p[\text{C}^+]$ , próprio de um sistema nernstiano. Na literatura, trabalhos de Inzelt (117-119), mostram o efeito da natureza e concentração do eletrólito sobre o comportamento de eletrodos de níquel

modificados com  $\{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ . Tal como foi dito, para o sistema  $\equiv\text{Sn}^+\{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ , estes desvios do valor ideal são devido às variações do coeficiente de atividade do eletrólito durante o aumento da concentração do mesmo(110).

#### 4.2.8.6. Sistema $\equiv\text{Sn}^+\{ \text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$

As respostas voltamétricas em diferentes eletrólitos, as variações na intensidade e posições das bandas no espectro na região do infravermelho indicam que o comportamento eletroquímico e a morfologia da superfície deste sistema é muito semelhante ao  $\equiv\text{Sn}^+\{ \text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  mas, muito diferente do comportamento eletroquímico e morfologia do  $\equiv\text{Sn}^+\{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$ . As propriedades eletroquímicas deste sistema são também muito semelhantes daqueles apresentados pelos complexos análogos do azul da prússia,  $\text{Co}_3[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Co}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  depositados em eletrodos de grafite e eletrodos de platina e estanho (72,73,120).

##### 4.2.8.6.a. Condicionamento e envelhecimento do



Os ciclovoltagemogramas de amostras recém preparadas deste material forneceram os seguintes potenciais redox: 0,22V em  $\text{Na}^+$ , 0,32V em  $\text{K}^+$  e 0,33V em  $\text{NH}_4^+$ . Em  $\text{Na}^+$ , este sistema tem o mesmo



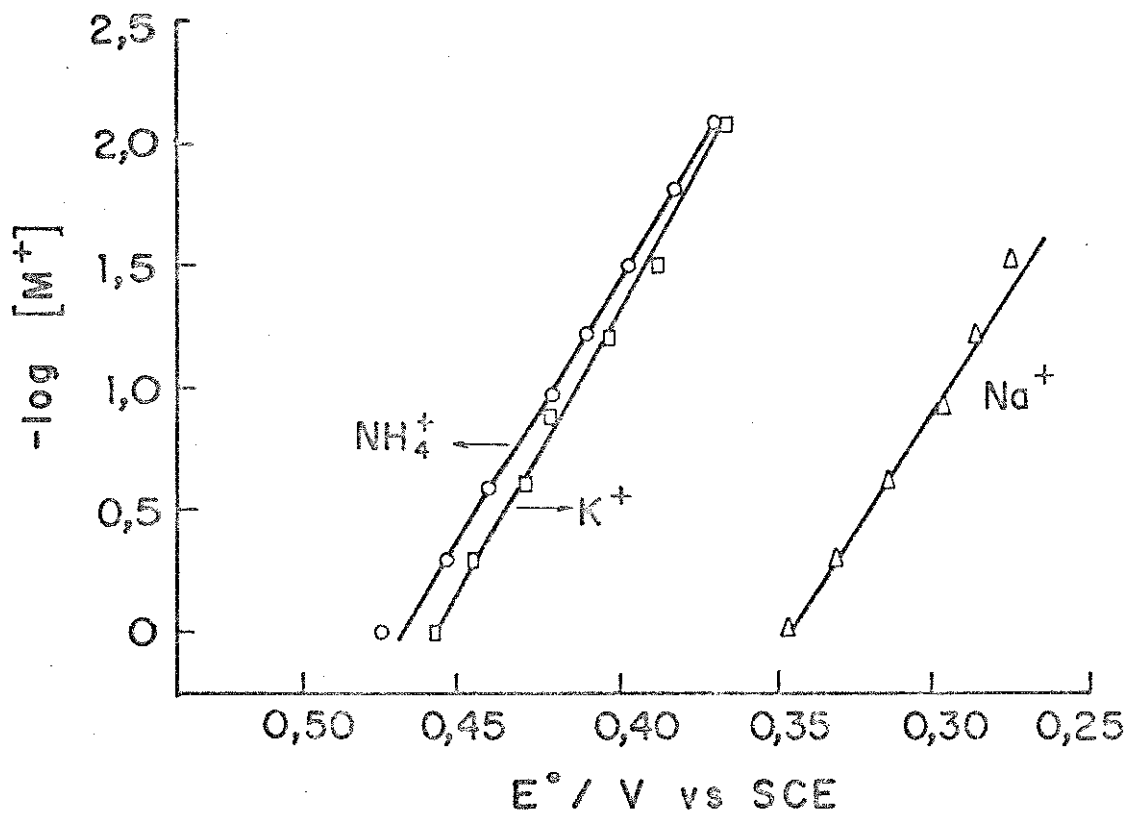


Fig. 36 Gráfico da concentração do Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> versus potencial formal redox do  $\equiv \text{Sn}^+ \cdot \{ \text{Ni} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$

$E^0 = 0,22V$  do  $\equiv Sn^+.[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$ . Esta igualdade, como no caso do  $\equiv Sn^+.\{ Ni[Fe^{II/III}(CN)_6]^{-1/-2} \}$  sugere que o  $Na^+$  inicialmente não interage diretamente com a região onde se encontra o retículo  $\{ Co[Fe^{II/III}(CN)_6]^{-1/-2} \}$  mas sim, com a região do  $[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$  que seguramente está adsorvido no  $\equiv SnOH$ . Aproximadamente um ano depois da preparação, este mesmo material, em contato durante uma semana com os eletrólitos  $Na^+$ ,  $K^+$  e  $NH_4^+$ , apresentou novos valores de  $E^0$ . Isto é,  $0,39V$  em  $Na^+$ ,  $0,50V$  em  $K^+$  e  $0,53V$  em  $NH_4^+$ .

Sem dúvida nenhuma, estas mudanças no  $E^0$ , são fortes indícios de que ao longo do tempo o  $\{ Co[Fe^{II/III}(CN)_6]^{-1/-2} \}$  também sofreu acomodações ou rearranjos na superfície do  $\equiv SnOH$ , que determinaram a conformação definitiva de uma estrutura octaédrica consistente com as evidências mostradas pelos espectros infravermelho e Mössbauer.

#### 4.2.8.6.b.- Sistema $\equiv Sn^+.\{ Co[Fe^{II/III}(CN)_6]^{-1/-2} \}$ depois do Envelhecimento.

Ciclovoltamogramas da forma estável do  $\equiv Sn^+.\{ Co[Fe^{II/III}(CN)_6]^{-1/-2} \}$  a varias velocidades de varredura em solução  $1,0M$  de  $KNO_3$ ,  $NH_4NO_3$  e  $NaNO_3$ , e gráfico da relação linear de  $I_p^a$  versus  $v^{1/2}$  são mostrados nas figuras 37A, 38A e 39A respectivamente.

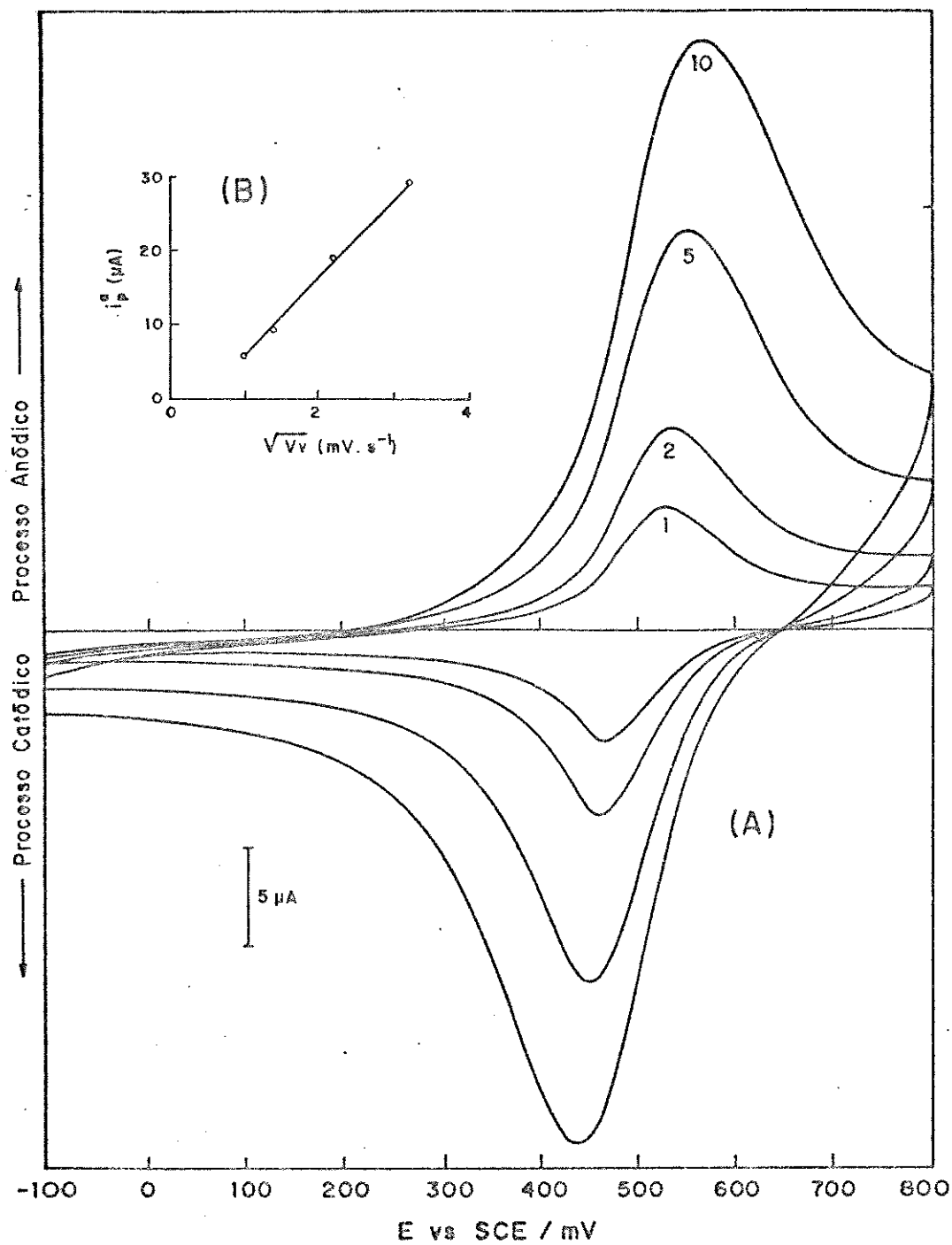


Fig. 37 (A) Ciclovoltamogramas do  $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/2}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0 M.  
 Velocidades de Varredura ( $\text{mVs}^{-1}$ ): 1, 2, 5 e 10

(B)  $i_p^a$  versus  $\sqrt{Vv}$

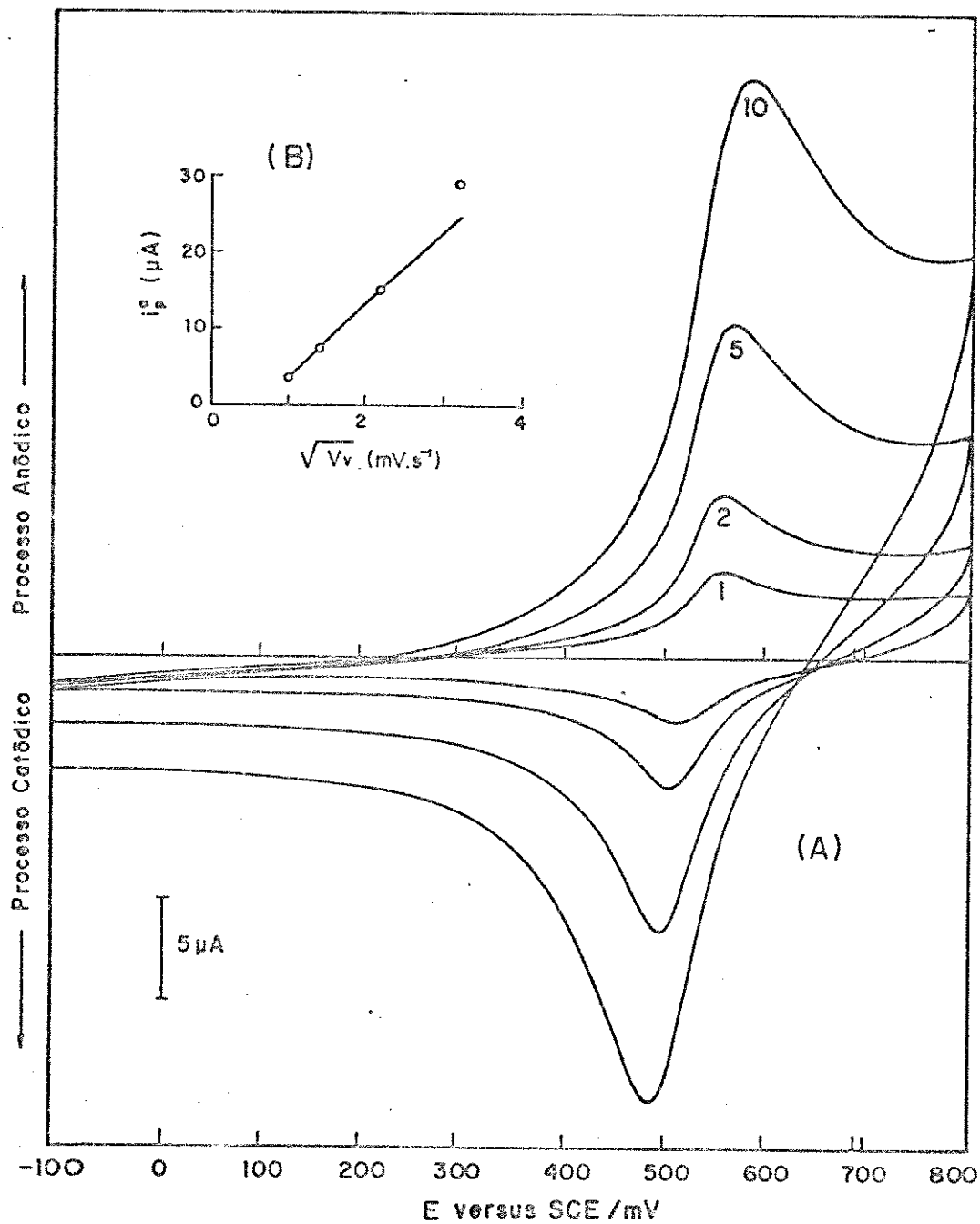


Fig. 3B (A) Ciclovoltogramas do  $\text{[Co(Fe}^{\text{II/III}}\text{(CN)}_6\text{)]}^{-1/-2}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0 M.  
 Velocidades de Varredura ( $\text{mVs}^{-1}$ ): 1, 2, 5 e 10

(B)  $i_p^a$  versus  $\sqrt{Vv}$

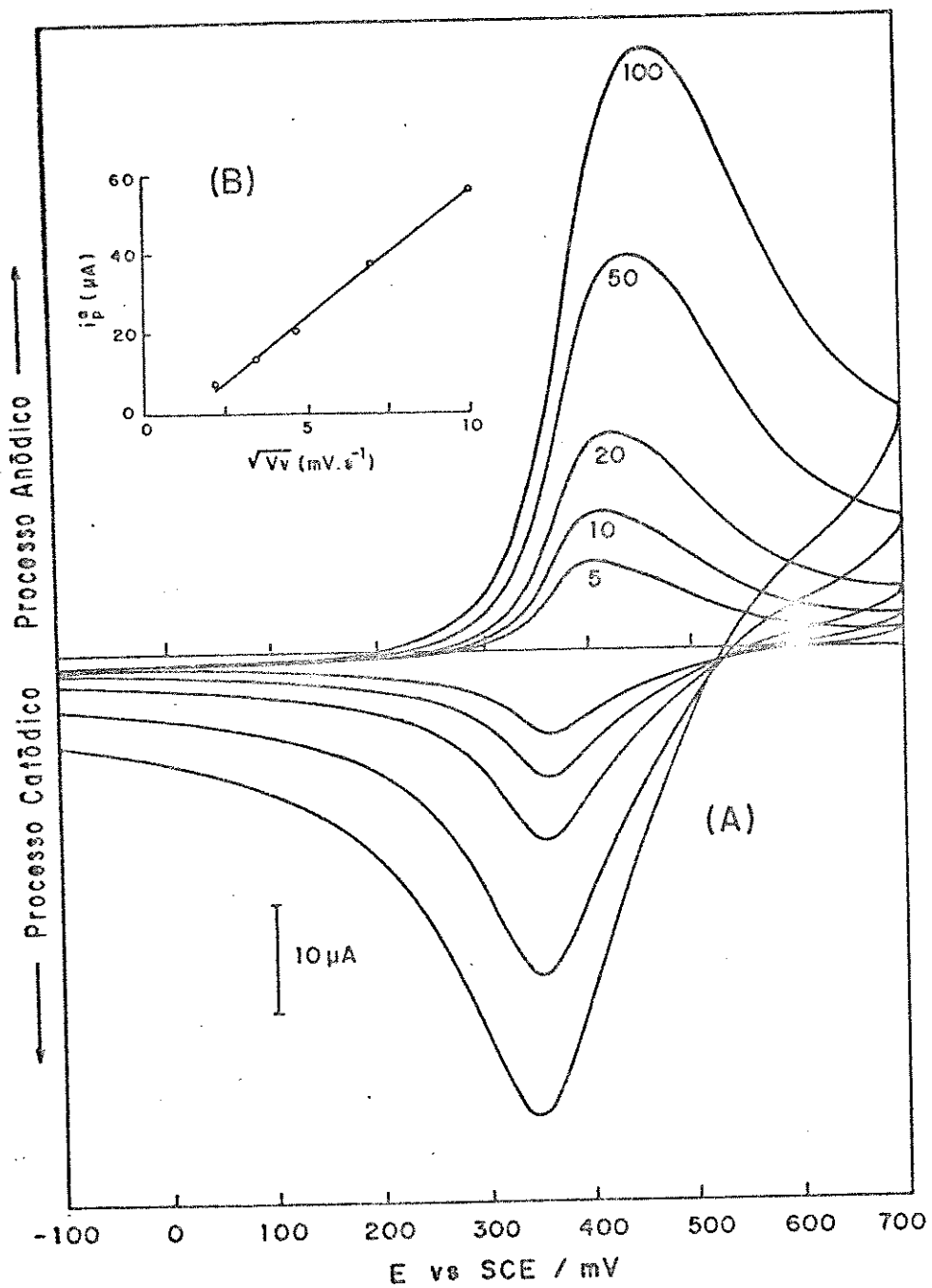


Fig. 39 (A) Ciclovoltamogramas do  $\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/2}$  em  $\text{NaNO}_3$  1,0M.  
 Velocidades de Varredura ( $\text{mVs}^{-1}$ ): 5, 10, 20, 50 e 100  
 (B)  $i_p^a$  versus  $\sqrt{V_v}$

Nesta mesma ordem, os parâmetros eletroquímicos deste sistema são apresentados nas tabelas 11, 12 e 13. A tendência e a explicação do comportamento destes parâmetros é a mesma do sistema  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  e do  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$ .

#### 4.2.8.6.c.- Efeito do Eletrólito.

A resposta indefinida do  $\text{Li}^+$  e as boas respostas eletroquímicas do  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  em  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  antes e depois do envelhecimento, são mostradas nas figuras 40 e 41 respectivamente. Este efeito do  $\text{Li}^+$  na resposta corrente-potencial é explicado empregando o mesmo argumento dado para o efeito causado pelo  $\text{Li}^+$  na resposta dos sistemas  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  ( $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ ).

#### 4.2.8.6.d.- Efeito da Variação da Concentração do Eletrólito.

O efeito provocado na resposta eletroquímica pela variação da concentração do eletrólito é mostrado na figura 42. Considerando os valores de  $p[\text{C}^+]/E^0$  encontrados em  $\text{Na}^+ = 44$ ,  $\text{K}^+ = 56$  e  $\text{NH}_4^+ = 55$  para o  $\equiv\text{Sn}^+.\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  afirma-se que este também é um sistema quase-nernstiano, e que estes desvios da idealidade devem-se as variações do coeficiente de atividade do eletrólito(110). O mecanismo proposto para o processo redox na interface deste sistema é descrito pela equação:

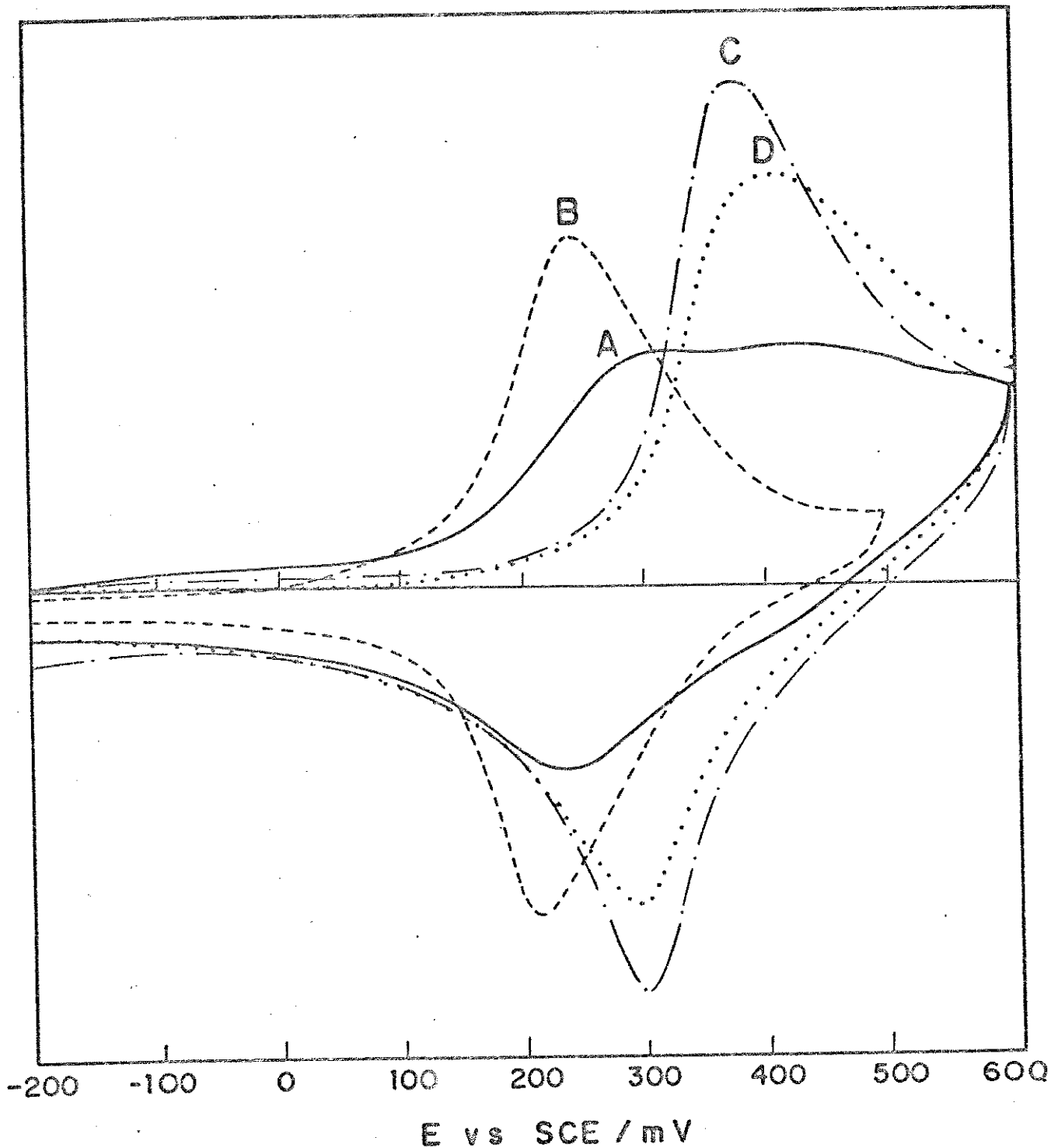


Fig. 40 Ciclivoltamogramas do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  em solução 1,0 M de:

A)  $\text{LiNO}_3$     B)  $\text{NaNO}_3$     C)  $\text{KNO}_3$     D)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

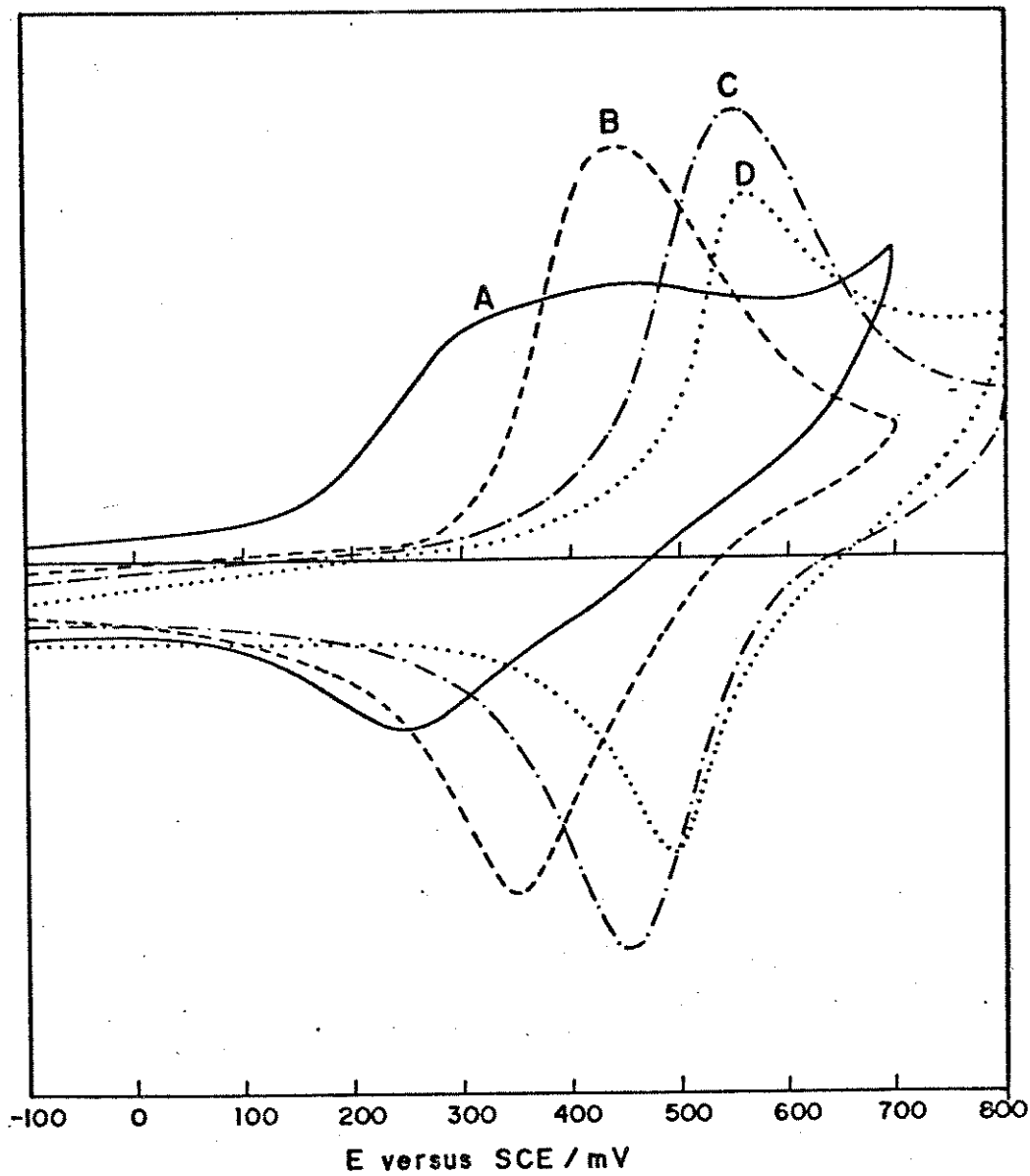


Fig.4) Ciclovoltamogramas do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  em solução 1,0M de:

- A)  $\text{LiNO}_3$     B)  $\text{NaNO}_3$     C)  $\text{KNO}_3$     D)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$



Velocidade de Varredura (mV.s <sup>-1</sup> )	i <sub>p</sub> <sup>a</sup> (μA)	i <sub>p</sub> <sup>c</sup> (μA)	$\frac{i_p^c}{i_p^a}$	E <sub>p</sub> <sup>a</sup> (mV)	E <sub>p</sub> <sup>c</sup> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	E*
1	5,25	3,80	0,72	525	465	30	496
2	9,00	6,64	0,74	535	460	75	497
5	19,0	13,26	0,69	552	452	100	502
10	29,0	19,53	0,67	570	436	134	503

Tabela 11 Parâmetros Eletroquímicos do  $\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{IV}}(\text{CN})_6 ] \}^{-1/2}$  em  $\text{KNO}_3$  1,0M

Faixa de Potencial : -0,10 — +0,80V

Faixa de Corrente : 500 μA

Velocidade de Varredura (mV.s <sup>-1</sup> )	$i_p^c$ (μA)	$i_p^c$ (μA)	$\frac{i_p^c}{i_p^a}$	$E_p^a$ (mV)	$E_p^c$ (mV)	$\Delta E_p$ (mV)	$E^o$ (mV)
1	3,50	1,88	0,54	557	510	47	533
2	7,00	4,10	0,58	560	505	55	532
5	15,25	8,97	0,58	570	495	75	532
10	29,25	16,50	0,56	585	485	100	535

Tabela 12 Parâmetros Eletroquímicos do  $\equiv \text{Sn} \cdot \{ \text{Co} [\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  em  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1,0M

Faixa de Potencial : -0,10 - + 0,80 V

Faixa de Corrente : 500 μA

Velocidade de Varredura (mV.s <sup>-1</sup> )	i <sub>p</sub> <sup>a</sup> (μA)	i <sub>p</sub> <sup>c</sup> (μA)	$\frac{i_p^c}{i_p^a}$	E <sub>p</sub> <sup>a</sup> (mV)	E <sub>p</sub> <sup>c</sup> (mV)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	E° (mV)
5	8,00	6,3	0,78	420	362	57	391
10	12,5	9,3	0,74	417	360	57	389
20	20,5	14,9	0,73	427	355	72	391
50	37,0	25,0	0,66	445	350	95	397
100	56,5	34,5	0,61	465	342	122	404

Tabela 13 Parâmetros Eletroquímicos do  $\text{EtSn}^+ \{ \text{Co} [\text{Fe}^{\text{IV/III}} (\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  em  $\text{NaNO}_3$  1,0M

Faixa de Potencial: +0,10 - +0,70V

Faixa de Corrente: 1mA

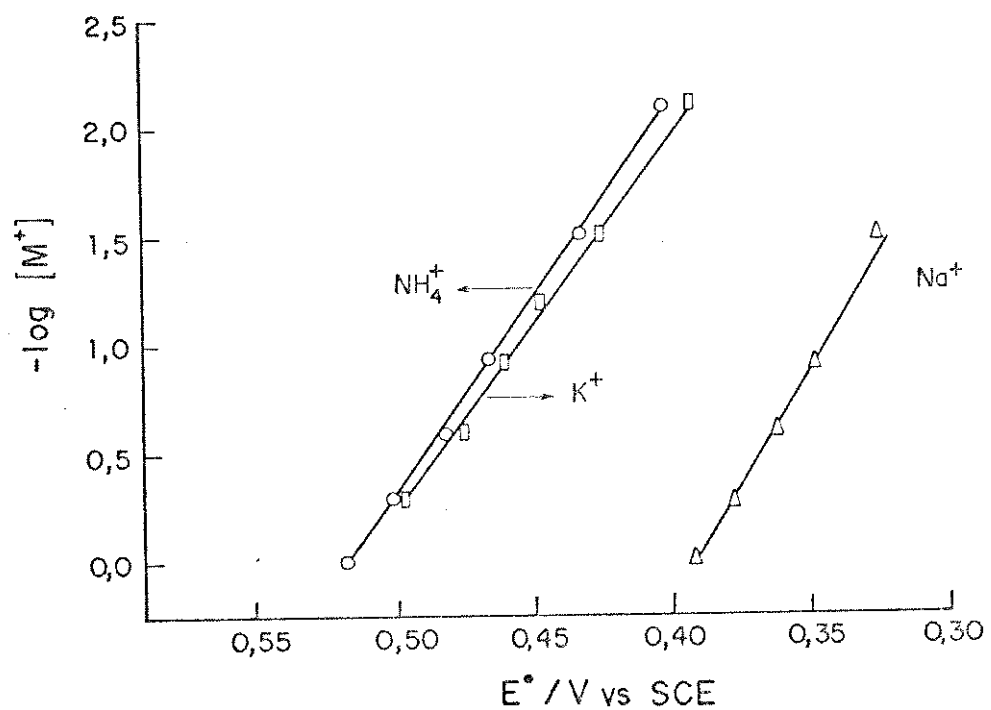
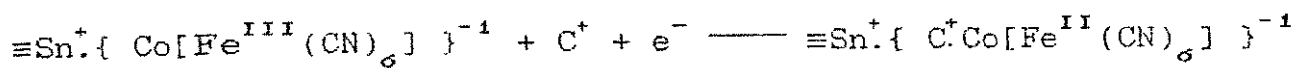


Fig.42 Gráfico da concentração do Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> versus Potencial formal redox do  $\Xi\text{Sn}^+ \{ \text{Co} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$



que também é empregado por vários pesquisadores para representar o comportamento eletroquímico de hexacianoferratos de cobalto(II) depositados em eletrodos de grafite, estanho e platina(72,73,120).

#### 4.2.8.7.- Efeito do Tamanho do Eletrólito.

Os resultados eletroquímicos e espectroscópicos indicam que os filmes formados pelas espécies eletroativas  $\{ \text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ , tem estruturas idênticas as estruturas dos filmes dos compostos análogos do azul da prússia immobilizados na superfície de eletrodos metálicos. É esta identidade estrutural, entre ambos os filmes, que permite afirmar que a difusão seletiva na interface, dependem do diâmetro do raio hidratado do cátion e da cavidade do retículo. Daí que, assumindo como modelo a estrutura dos compostos não suportados,  $(\text{M}_1^{\text{A}})_j [\text{M}_2^{\text{B}}(\text{CN})_6]_k \cdot x\text{H}_2\text{O}$  onde,  $\text{M}_1^{\text{A}} = \text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{M}_2^{\text{B}} = \text{Fe}^{\text{II/III}}$  com 3,12Å (82,121) de diâmetro da cavidade do retículo cúbico temos que, no caso do  $\equiv\text{Sn}^+ \{ \text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  cátions com diâmetro hidratado de 2,40Å( $\text{K}^+$ ) e 2,45Å( $\text{NH}_4^+$ ) podem entrar pela cavidade ao interior do retículo para gerar o processo redox(60). Enquanto que, para os cátions  $\text{Li}^+$ (4,70Å) e  $\text{Na}^+$ (3,60Å) com diâmetros maiores do que a cavidade(122), é mais difícil entrar no retículo, provocando um bloqueio no processo eletroquímico.

Mesmo condicionando ou não o material, a resposta indefinida do  $\text{Li}^+$  e  $\text{Na}^+$  e a boa resposta voltamétrica do  $\text{K}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , sugerem que a estrutura do retículo formado pelo  $\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  sobre  $\equiv\text{SnOH}$  é melhor organizada e mais estável do que as estruturas do  $\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  e  $\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  formadas sobre este mesmo suporte.

Nestes sistemas, de acordo com este argumento os ciclovoltamogramas em  $\text{Na}^+$ , deveriam também ser mal resolvidos considerando que o diâmetro hidratado (3,60Å) deste cátion é maior do que o da cavidade (3,12Å). Mas como foi mostrado nas figuras 34A e 39A a resposta neste eletrólito é muito boa depois do envelhecimento e condicionamento do material.

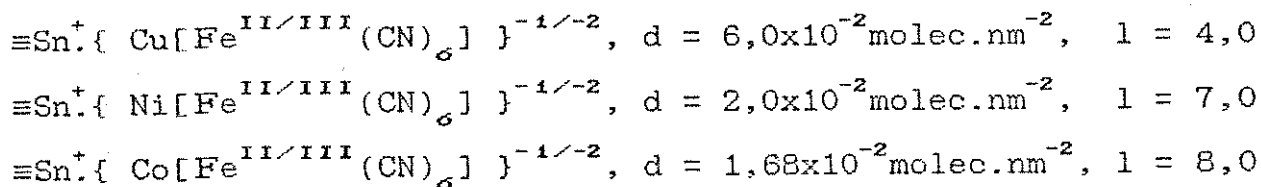
É graças a este condicionamento que o  $\text{Na}^+$  consegue penetrar pela cavidade ( que possivelmente se deforma devido à interação prolongada cátion-retículo, provocando um aumento no diâmetro da cavidade ) ao interior do retículo, dando uma boa resposta eletroquímica.

Por outro lado, a quantidade de  $\{\text{Cu}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  ( $30 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$ ) maior do que as quantidades de  $\{\text{Ni}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  ( $9,5 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$ ) e  $\{\text{Co}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  ( $8,5 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$ ) immobilizadas sobre  $\equiv\text{SnOH}$ , permite afirmar que a formação do retículo melhor definido entre  $\text{Cu}^{+2}$  e  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  é favorecida. No entanto, a densidade superficial de moléculas(d), da espécie eletroativa nos tres sistemas é muito pequena e pode ser determinada através da

equação:

$$d = (N_o \cdot N) / S_{\text{BET}}$$

onde,  $N_o$  = número de Avogadro,  $N$  = quantidade em moles da espécie imobilizada por grama de sílica e  $S_{\text{BET}}$  = área superficial específica, dada em  $\text{nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Conhecendo-se a densidade superficial de moléculas ( $d$ ) e sabendo-se que a área ( $S$ ) ocupada por uma molécula de  $\{M[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/-2}\}$  será  $S = 1/d$  pode-se estimar a distância média ( $l$ ) entre as moléculas de  $\{M[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/-2}\}$  adsorvidas sobre  $\equiv\text{SnOH}$ . Para tal, delimita-se arbitrariamente um espaço quadrado da superfície. Sendo a área ( $S$ ) do quadrado dada por  $l^2$ , a distância média ( $l$ ) entre as moléculas será  $l = s^{1/2}$ . A partir dessas informações, encontram-se os seguintes resultados:



A magnitude destes valores justificam a idéia da existência de ilhas formadas por agregados cristalinos dos  $\{M[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/-2}\}$  na superfície do  $\equiv\text{SnOH}$ , separados por distâncias intermoleculares muito pequenas.

Na tabela 14, são apresentados todos os potenciais redox dos sistemas estudados. Nesta tabela, observa-se uma notoria

igualdade entre os valores de  $E^0$  dos  $\equiv\text{Sn}^+\{ \text{M}[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6] \}^{-1/-2}$  e dos filmes dos hexacianoferratos de cobre(II), níquel(II) e cobalto(II) immobilizados na superfície de diversos substratos (60, 61, 63, 66, 71-73, 82, 108, 109, 120, 123, 124).



Eletro- litos	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material recém preparado	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material recém preparado	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material envelhecido condicionado	$\text{E}^\circ(\text{V})$	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material recém preparado	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material envelhecido e condicionado	$\text{E}^\circ(\text{V})$	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material recém preparado	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material envelhecido e condicionado	$\text{E}^\circ(\text{V})$	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material recém preparado	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material envelhecido e condicionado	$\text{E}^\circ(\text{V})$
	$\text{S}[\text{Sn}^{IV}/\text{Fe}^{II/III}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material recém preparado	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material envelhecido condicionado	S = grafite Sn, Ti	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material recém preparado	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material envelhecido e condicionado	S = grafite Ni	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material recém preparado	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material envelhecido e condicionado	S = grafite Sn, Pt	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material recém preparado	$\text{E}^\circ(\text{V})$ do material envelhecido e condicionado	$\text{E}^\circ(\text{V})$
$\text{LiNO}_3$	0,24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{NaNO}_3$	0,23	—	—	—	0,22	0,35 depois de uma semana	0,22 ref 71 0,35 ref 63 0,35 ref 66 0,35 ref 62	0,39 depois de uma semana	0,39 ref 120 0,38 ref 73 0,39 ref 72	—	—	—	—
$\text{KNO}_3$	0,22	0,69	ref 60 ref 61 ref 108 ref 109	0,69	0,30	0,47 depois de 3 dias	0,30 ref 71 0,30 ref 123 0,47 ref 123 0,47 ref 63	0,50 depois de uma semana	0,50 ref 120 0,47 ref 72 0,45 ref 73	—	—	—	—
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0,23	0,75	ref 60 ref 61 ref 108	0,75	0,32	0,37 (1 dia) 0,47 (10 dias) 0,51 (depois do 1 mês)	0,47 ref 124	0,53 depois de uma semana	—	—	—	—	—

Tabela 14 Potenciais redox do  $\text{E}^\circ\text{Sn}^+[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  e dos sistemas  $\text{E}^\circ\text{Sn}^+[\text{M}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]^{-1/-2}$  (M = Cu, Ni<sup>+2</sup> e Co<sup>+2</sup>) recém preparados, envelhecidos e condicionados em solução 1,0M de  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  e  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

## VII.- CONCLUSÕES.

1.- Os eletrodos feitos com os materiais  $\equiv \text{Sn}^+ \{ \text{M} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  são de fácil construção e o processo de preparação do substrato condutor ( $\equiv \text{SnOH}$ ) e a imobilização da espécie eletroativa são muito reprodutíveis.

2.- Os resultados espectroscópicos e eletroquímicos mostram que as propriedades e estrutura destes materiais, são muito similares daquelas observadas nos filmes dos análogos do azul da prússia, depositados química e eletroquimicamente na superfície de eletrodos e substratos condutores.

3.- A deposição química de possíveis monocamadas não homogêneas formadas pelas espécies eletroativas  $\{ \text{M} [ \text{Fe}^{\text{II/III}} (\text{CN})_6 ] \}^{-1/-2}$  na superfície do ( $\equiv \text{SnOH}$ ) são quimicamente estáveis e constituem uma interface de transferência de carga que se comporta eletroquimicamente de maneira muito similar, daquela formada pelos filmes de hexacianoferratos de cobre(II), níquel(II) e cobalto(II).

4.- Considerando os valores de  $I_p^c/I_p^a$ ,  $\Delta E_p$ ,  $I_p^a$  versus  $v^{1/2}$  e de  $-\text{Log}[M^+]$  versus  $E^0$  podemos afirmar que os sistemas  $\equiv \text{Sn}^+ \cdot \{M[\text{Fe}^{\text{II/III}}(\text{CN})_6]\}^{-1/-2}$  são quase-reversíveis e quase-nernstianos.

## VI.- BIBLIOGRAFIA.

- 1.- S.I.Kol'tsov, V.B.Kopilov, V.M.Smirnov and V.B.Aleskovskii;  
Zh. Prikl. Khim; 49(1976)516.
- 2.- C.G.Armistead, A.J.Tyler, F.H.Hambleton, S.A.Mitchell and  
J.A.Hockey; J.Phys.Chem; 73(1969)3947.
- 3.- S.I.Kol'tsov, and V.B.Aleskovskii; Zh.Prikl.Khim; 42(1969)  
1950.
- 4.- S.I.Kol'tsov, and V.B.Aleskovskii; Zh.Prikl.Khim;  
40(1967)907.
- 5.- G.V.Sveshnikova, S.I.Kol'tsov, and V.B.Aleskovskii;  
Zh.Prikl.Khim; 43(1969)1155.
- 6.- S.I.Kol'tsov, and V.B.Aleskovskii; Russ.J.Phys.Chem;  
42(1968)630.
- 7.- J.P.Blitz; Colloids.Surf; 63(1992)11.
- 8.- S.I.Kol'tsov, A.N.Volkova and V.B.Aleskovskii;  
Russ.J.Phys.Chem; 44(1970)1272.
- 9.- A.G.Syrkov and V.M.Smirnov, Kinet.Katal; 28(1987)1116.
10. - S.I.Kol'tsov, G.N.Kuznetsova and V.B.Aleskovskii;  
Zh.Prikl.Khim; 40(1967)2774.
- 11.- N.A.Stepanova, S.I.Kol'tsov, V.M.Smirnov and V.B.Aleskovskii;  
Zh.Prikl.Khim; 50(1977)2567.
- 12.- R.S.Drago and E.E.Getty; J.Am.Chem.Soc, 110(1988)3311.
- 13.- A.P.Brown and F.C.Anson, Anal.Chem; 49(1977)1589.

- 14.- R.W.Murray, Acc.Chem.Res; 13(1980)135.
- 15.- M.Halbert and R.P.Baldwin, Anal.Chem; 57(1985)591.
- 16.- J.Joseph, H.Gomathi and G.P.Rao, Electrochim.Acta;  
36(1991)1537.
- 17.- V.D.Neff, J.Electrochem.Soc; 125(1978)886.
- 18.- L.F.Schneemeyer, S.E.Spengler and D.W.Murphy, Inorg.Chem;  
24(1985)3044.
- 19.- Z.Deng and W.H.Smyrl, J.Electrochem.Soc; 138(1991)1911.
- 20.- N.Oyama and F.C.Anson, J.Electroanal.Chem; 247(1980)127.
- 21.- P.Denisevich, K.W.Willman and R.W.Murray, J.Am.Chem.Soc;  
103(1981)4727.
- 22.- M.E.Rice, Z.Galus and R.N.Adams; J.Electroanal.Chem;  
143(1983)89.
- 23.- G.N.Kamau, Anal.Chim.Acta; 207(1988)1.
- 24.- C.Urbanczky and K.Lundström, J.Electroanal.Chem;  
176(1984)169.
- 25.- R.Bowling, R.T.Packard and R.L.McCreery, Langmuir;  
5(1989)683.
- 26.- R.E.Panzer; J.Electrochem.Soc; 119(1972)864.
- 27.- M.Noel and P.N.Anantharaman, Analyst; 110(1985)1095.
- 28.- J.A.Cox, R.K.Jaworski and P.J.Kulesza, Electroanalysis;  
3(1991)869.
- 29.- H.D.Abrušna, Coor.Chem.Rev; 86(1988)135.
- 30.- J.Labuda, Zh.Anal.Khim; 45(1990)629.
- 31.- A.R.Guadalupe and H.D.Abrušna, Anal.Chem; 57(1985)142.

- 32.- A.A.Kaplin, N.P.Pikula and E.Y.Neiman, Zh.Anal.Khim;  
45(1990)2086.
- 33.- M.D.Imisides, G.G.Wallace and E.A.Wilke, Trends.Anal.Chem;  
7(1988)143.
- 34.- P.J.Kulesza and Z.Galus, J.Electroanal.Chem; 267(1989)117.
- 35.- M.Jiang, X.Zhou and Z.Zhao, J.Electroanal.Chem; 287(1990)389.
- 36.- M.Jiang and Z.Zhao, J.Electroanal.Chem; 292(1990)281.
- 37.- K.Itaya, T.Ataka, S.Toshima and T.Shinohara, J.Phys.Chem;  
86(1982)2415.
- 38.- P.J.Kulesza and M.Faszynka, Electrochim.Acta; 34(1989)1749.
- 39.- R.J.Mortimer and D.R.Rosseinsky, J.Electroanal.Chem;  
151(1983)133.
- 40.- A.L.Crumbliss, P.S.Lugg and N.Morosoff, Inorg.Chem;  
23(1984)4701.
- 41.- K.Itaya, I.Uchida and S.Toshima, J.Phys.Chem; 87(1983)105.
- 42.- K.Itaya, T.Ataka and S.Toshima, J.Am.Chem.Soc; 104(1982)4767.
- 43.- P.J.Kulesza, J.Electroanal.Chem; 289(1990)103.
- 44.- K.Itaya, K.Shibayama, H.Akahoshi and S.Toshima, J.Appl.Phys,  
53(1982)804.
- 45.- K.Itaya, H.Akahoshi and S.Toshima, J.Electrochem.Soc;  
129(1982)1498.
- 46.- D.Ellis, M.Eckhoff and V.D.Neff, J.Phys.Chem; 85(1981)1225.
- 47.- M.K.Carpenter, R.S.Canell and S.J.Simko, Inorg.Chem;  
29(1990)845.
- 48.- K.Itaya, I.Uchida and V.D.Neff, Acc.Chem.Res; 19(1986)162.

- 49.- D. Shaojun and L. Fengbin, *J. Electroanal. Chem*; 210(1986)31.
- 50.- P.J. Kulesza and Z. Galus, *J. Electroanal. Chem*; 269(1989)455.
- 51.- S. Dong and Z. Jin, *Electrochim. Acta*; 34(1989)963.
- 52.- M. Jiang, X. Zhou and Z. Zhao, *J. Electroanal. Chem*; 292(1990)289.
- 53.- P.J. Kulesza and M. Faszynka, *J. Electroanal. Chem*; 252(1988)461.
- 54.- S. Dong and Z. Jin, *J. Electroanal. Chem*; 256(1988)193.
- 55.- V. Plichon and S. Besbes, *Electrochim. Acta*; 37(1992)501.
- 56.- P.J. Kulesza, T. Jedral and Z. Galus, *Electrochim. Acta*;  
34(1989)851.
- 57.- L.T. Kubota, Y. Gushikem, S.C. Castro and J.C. Moreira,  
*Colloids. Surf*; 57(1991)11.
- 58.- S. Denofre, Y. Gushikem and C.U. Davanzo, *Eur. J. Solid. State.  
Inorg. Chem*; 28(1991)1295.
- 59.- E.V. Benvenutti, Y. Gushikem, A. Vasquez, S.C. de Castro and  
G.A.P. Zaldivar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*; (1991)1325.
- 60.- L.M. Siperko and T. Kuwana, *J. Electrochem. Soc*; 130(1983)396.
- 61.- L.M. Siperko and T. Kuwana, *Electrochim. Acta*; 32(1987)765.
- 62.- L.M. Siperko and T. Kuwana, *J. Electrochem. Soc*; 133(1986)765.
- 63.- A.B. Bocarsly and S. Sinha, *J. Electroanal. Chem*; 140(1982)167.
- 64.- A.B. Bocarsly and S. Sinha, *J. Electroanal. Chem*; 137(1982)157.
- 65.- L.J. Amos, M.H. Schmidt, S. Sinha and A.B. Bocarsly, *Langmuir*;  
2(1986)559.
- 66.- S. Sinha, B.D. Humphrey and A.B. Bocarsly, *Inorg. Chem*;  
23(1984)203.

- 67.- B.D.Humphrey, S.Sinha and A.B.Bocarsly, J.Phys.Chem;  
88(1984)736.
- 68.- B.D.Humphrey, S.Sinha and A.B.Bocarsly, J.Phys.Chem;  
91(1987)586.
- 69.- C.H.Luangdilok, D.J.Arent, A.B.Bocarsly and R.Wood, Langmuir;  
8 (1992)650.
- 70.- S . Sinha, L.J.Amos, M.H.Schmidt, and A.B.Bocarsly,  
J.Electroanal.Chem; 210(1986)323.
- 71.- S.Sinha, B.D.Humphrey and A.B.Bocarsly, J.Electroanal.Chem;  
162(1984)351.
- 72.- M.Jiang, X.Zhou and Z.Zhao, Ber.Bunsenges.Phys.Chem;  
95(1991)720.
- 73.- Z.Gao, G.Wang, P.Li and Z.Zhao, Electrochim.Acta;  
36(1991)147.
- 74.- G.A.P.Zaldívar, Y.Gushikem and L.T.Kubota, J.Electroanal;  
Chem; 318(1991)247.
- 75.- G.A.P.Zaldívar and Y.Gushikem; J.Electroanal.Chem; in press.
- 76.- E.Papparazzo, G.Fierro, G.M.Ingo and N.Zacchetti,  
Surf.Interface.Anal; 12(1988)438.
- 77.- M.H.Islam, C.A.Hogarth and F.Jahan, J.Mater.Sci;  
25(1990)1007.
- 78.- P.R.Moses, L.Wier and R.W.Murray, Anal.Chem; 47(1975)1882.
- 79.- T.L.Barr, J.Phys.Chem; 82(1978)1801.
- 80.- T.L.Barr, Crit.Rev.Anal.Chem; 22(1991)567.
- 81.- N.S.Mcintyre and M.G.Cook, Anal.Chem; 47(1975)2208.



- 82.- L.F.Schneemeyer, S.E.Spengler and D.W. Murphy, Inorg.Chem;  
24(1985)3044.
- 83.- P.J.Gellings, Zeitschrift.Fur.Physikalische.Chemie.Neue.  
Folge; 54(1967)296.
- 84.- J.A.Tre v erton and N.C.Davies, Surf.Interface.Anal;  
3(1981)194.
- 85.- G.K.Wertheim and A.Rosencwaig, J.Chem.Phys, 54(1971)3235.
- 86.- K.Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination  
Compounds", Wiley-interscience, N.York(1970).
- 87.- Z.Gao, G.Wang, P.Li and Z.Zhao, Electrochim.Acta,  
36(1991)147.
- 88.- J.Császár and A.Felvégi, Acta Chim.Hung; 47(1966)37
- 89.- D.F.Shriver, J.Am.Chem.Soc; 85(1963)1405.
- 90.- S.N.Ghosh, J.Inorg.Nucl.Chem; 36(1974)2465.
- 91.- J.B.Ayres and W.H.Waggoner, J.Inorg.Nucl.Chem; 33(1971)721.
- 92.- Y.Y.Kharitonov, V.I.Gol'danskii, G.B.Seifer,  
B.V.Borshagovskii and R.A.Stukan, Izv.Akad.Nauk.SSSR,  
Ser.Khim; 2(1970)271.
- 93.- D.B.Brown and D.F.Shriver, Inorg.Chem; 8(1969)37.
- 94.- S.Pons, M.Datta, J.F.McAleer and A.S.Hinman,  
J.Electroanal.Chem; 160(1984)369.
- 95.- D.F.Shriver, S.A.Shriver and S.E.Anderson, Inorg.Chem;  
4(1965)725.
- 96.- J.Császár and E.Horvath, Acta.Chim.Hung; 71(1972)177.

- 97.- J.J. Alexander and H.B.Gray, J.Amer.Chem.Soc; 90(1968)4260.
- 98.- H.B.Gray and N.A.Beach, J.Amer.Chem.Soc; 85(1963)2922.
- 99.- P.S.Braterman, J.Chem.Soc(A); (1966)1471.
- 100.- K.Chandra, D.Raj and S.P.Puri, J.Chem.Phys; 46(1967)1466.
- 101.- K.Maer, M.L.Beasley, R.L.Collins and W.O.Milligan,  
J.Am.Chem.Soc; 90(1968)3201.
- 102.- A.S.Brar, S.Brar and S.S.Sandhu,  
Radiochem.Radioanal.Letters; 44(1980)151.
- 103.- P.G.Rasmussen and E.A.Meyers, Polyhedron, 3(1984)183.
- 104.- A.A.Tanaka, T.A.F.Lassli, J.R.dos Santos Jr, C.Otani,  
M.C.Rezende and H.A.Polidoro, J.Braz.Chem.Soc; 2(1991)37
- 105.- T.P.DeAngelis and W.R.Heineman, J.Chem.Educ; 53(1976)594.
- 106.- J.Kuta and E.yeager, J.Electroanal.Chem; 59(1975)110.
- 107.- H.E.Zittel and F.J.Miller, Anal.Chem; 37(1965)200.
- 108.- D.Engel and E.W.Grabner, Ber.Bunsenges.Phys.Chem;  
89(1985)982.
- 109.- Z.Deng and W.H.Smyrl, J.Electrochem.Soc; 138(1991)1911.
- 110.- L.M.Peter, W.Durr, P.Bindra and H.Gerischer,  
J.Electroanal.Chem; 71(1976)31.
- 111.- N.Winograd, H.N.Blount and T.Kuwana, J.Phys.Chem;  
73(1969)3456.
- 112.- W.A.Eaton, P.George and G.I.H.Hanania, J.Phys.Chem;  
71(1967)2016.
- 113.- G.I.H.Hanania, D.H.Irvine, W.A.Eaton, and P. George  
J.Phys.Chem; 71(1967)2022.

- 114.- S.R.Cohen and R.A.Plane, J.Phys.Chem; 61(1957)1096.
- 115.- S.Capone, A.de Robertis, S.Sammartano and C.Rigano,  
Termochim.Acta; 102(1986)1.
- 116.- S.Capone, A.de Robertis, C.de Stefano and R.Scarcella,  
J.Chem.Research(S); (1986)412.
- 117.- G.Inzelt and J.Bácskai, Acta.Chim.Hung; 125(1988)75.
- 118.- G.Inzelt, Acta.Chim.Hung; 126(1989)611.
- 119.- G.Inzelt, Acta.Chim.Hung; 122(1986)187.
- 120.- J.Joseph, H.Gomathi and G.P.Rao, J.Electroanal.Chem;  
304(1991)263.
- 121.- G.B.Seifer, Russ.J.Inorg.Chem; 7(1962)621.
- 122.- E.A.Moelwyn-Hughes, " Physical Chemistry ", p.587, Pergamon  
Press, London(1961).
- 123.- S.Bharathi, J.Joseph, D.Jeyakumar and G.P.Rao,  
J.Electroanal.Chem; 319(1991)341.
- 124.- J.Joseph, H.Gomathi and G.P.Rao, Electrochim.Acta;  
36(1991)1537.